

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-226478

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/10  
// C08F 4/658

(21)Application number : 11-028411

(71)Applicant : GRAND POLYMER:KK

(22)Date of filing : 05.02.1999

(72)Inventor : IMAI TADASHI  
HASHIMOTO MIKIO  
HARIMA SHIGERU

## (54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION AND INJECTION MOLDED PRODUCT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polypropylene resin composition which is light in weight and high in rigidity and heat resistance and exhibits good flowability when molded and good moldability without cracking in the course of molding, and an injection molded product made of the resin composition.

SOLUTION: The polypropylene resin composition and the injection molded produce made of the resin composition comprise 5 to 25 wt.% of a high molecular weight polypropylene (A) having an intrinsic viscosity  $[\eta]$  of 6 to 11 dl/g and 95 to 75 wt.% of a low molecular weight polypropylene having an intrinsic viscosity  $[\eta]$  of 0.6 to 1.6 dl/g, and have the following characteristics <1> and <2>; <1> An isotactic pentad fraction (mmmm fraction) measured with  $^{13}\text{C}$ -NMR is at 96.5% or over. <2> An extent of molecular weight distribution expressed by  $M_w/M_n$  (weight average molecular weight/number average molecular weight) measured by gel permeation chromatography(GPC) is at 8 or over.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-226478

(P2000-226478A)

(43)公開日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	4 J 0 0 2
// C 0 8 F 4/658		C 0 8 F 4/658	4 J 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 28 頁)

(21)出願番号 特願平11-28411

(22)出願日 平成11年2月5日(1999.2.5)

(71)出願人 596059945

株式会社グランドポリマー

東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72)発明者 今井 正

大阪府堺市築港新町三丁目1番地 株式会社  
グランドポリマー内

(72)発明者 橋本 幹夫

大阪府堺市築港新町三丁目1番地 株式会社  
グランドポリマー内

(74)代理人 100067839

弁理士 柳原 成

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂組成物および射出成形品

(57)【要約】

【課題】 軽量で、剛性および耐熱性が著しく高く、しかも耐傷付性に優れ、かつ成形時の流動性もよく、成形時に割れが発生しない成形性に優れたポリプロピレン樹脂組成物、ならびにこの樹脂組成物からなる射出成形品を提供する。

【解決手段】 135℃デカリン中で測定される極限粘度〔 $\eta$ 〕が6~11dl/gの高分子量ポリプロピレン(A)5~25重量%と、極限粘度〔 $\eta$ 〕が0.6~1.6dl/gの低分子量ポリプロピレン(B)95~75重量%とを含み、下記《1》および《2》の特性を有するポリプロピレン樹脂組成物、ならびにこの樹脂組成物からなる射出成形品。

《1》<sup>13</sup>C-NMRで測定されるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)が96.5%以上。

《2》ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるMw/Mn(重量平均分子量/数平均分子量)で示される分子量分布が8以上。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 135℃デカリン中で測定される極限粘度〔 $\eta$ 〕が6～11dl/gの高分子量ポリプロピレン（A）5～25重量%と、

135℃デカリン中で測定される極限粘度〔 $\eta$ 〕が0.6～1.6dl/gの低分子量ポリプロピレン（B）95～75重量%とを含むポリプロピレン樹脂組成物であって、下記《1》および《2》の特性を有するポリプロピレン樹脂組成物。

《1》<sup>13</sup>C-NMRで測定されるアイソタクチックベン 10  
タッド分率（mmmm分率）が96.5%以上。

《2》ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるMw/Mn（重量平均分子量/数平均分子量）で示される分子量分布が8以上。

【請求項2】 下記《3》～《6》の特性を有する請求項1記載のポリプロピレン樹脂組成物。

《3》曲げ弾性率（ASTM D790）が2700MPa以上。

《4》破断点伸び（ASTM D638）が7%以上。

《5》熱変形温度（ASTM D648、荷重0.45 20  
MPa）が145℃以上。

《6》厚さ3mm、幅10mm、長さ2000mmのス  
パイラル状の流路を持つ樹脂流動長測定用金型を用い  
て、樹脂温度210℃、金型温度40℃において射出成  
形を行い、流動長（スパイラルフロー長）を測定した流  
動性が85cm以上。

【請求項3】 連続多段重合法で製造されたものである  
請求項1または2記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項4】 無機充填剤（C）を含むものである請求  
項1ないし3のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組 30  
成物。

【請求項5】 下記《7》の特性を有する請求項4記載  
のポリプロピレン樹脂組成物。

《7》水中置換法により測定される比重（ASTM D  
1505）が0.930以下。

【請求項6】 下記《8》および《9》の特性を有する  
請求項4または5記載のポリプロピレン樹脂組成物。

《8》鉛筆硬度（JIS K-5400、荷重1kg  
f）がF以上。

《9》引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ が8.0以下。 40

【請求項7】 核剤（D）を含むものである請求項1な  
いし6のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項8】 架橋構造を含まない請求項1ないし7の  
いずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれかに記載のポ  
リプロピレン樹脂組成物を射出成形してなる射出成形  
品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリプロピレン樹 50

脂組成物およびこの樹脂組成物からなる射出成形品に関  
する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレンは自動車部品、機械部  
品、電気部品、日用雑貨、台所用品、包装用フィルムな  
ど、種々の分野で利用されており、要求される性能に応  
じて添加剤が配合され、物性の改善が行われている。例  
えば、剛性および耐熱性を改善する場合にはタルクなど  
の無機充填剤が配合されている。このようにタルクを始  
めとする無機充填剤を大量に添加することにより、十分  
な剛性や耐熱性は得られるが、タルクを大量に添加した  
組成物は比重が大きくなるほか、成形品表面が傷付きや  
すく、また傷付いた部分が白化しやすいという問題点が  
ある。そのためタルクを大量に添加した場合と同様な剛  
性と耐熱性を有し、しかも軽量化がなされ、耐傷付性が  
改良されたポリプロピレン樹脂組成物の開発が盛んに行  
われている。

【0003】 特開平6-93034号（対応ヨーロッパ  
出願：EP573862A2）には、熔融状態における  
加工性を改善したポリプロピレンが記載されている。し  
かし、このポリプロピレンは曲げ弾性率および熱変形温  
度の改善が不十分であるなど、機械的物性の改良が不十  
分である。

【0004】 また特開平4-202507号には、特定  
の固体状チタン触媒成分を含む触媒の存在下に多段重合  
するポリプロピレンの製造方法が記載され、この方法に  
より得られるポリプロピレンは剛性および耐熱性などに  
優れていることが記載されている。しかし、このポリプ  
ロピレンは3-メチル-1-ブテンなどの予備重合が必須  
であり、製造工程が煩雑である。またこのポリプロピ  
レン樹脂は剛性の改良が不十分である。

【0005】 また特開昭59-172507号には、チ  
ーグラ型触媒を用いてプロピレンを2段重合すること  
により、剛性、加工性および耐熱性に優れたポリプロピ  
レンを製造する方法が記載されている。しかし、このポ  
リプロピレンは曲げ弾性率および剛性の改良が不十分で  
ある。

【0006】 さらに特開平4-370103号には、特  
定の触媒を用いてプロピレンを多段重合し、加工性およ  
び剛性に優れたポリプロピレンを製造する方法が記載さ  
れている。しかし、このポリプロピレンは曲げ弾性率の  
改良が不十分である。

【0007】 また、上記のようなポリプロピレン組成物  
において曲げ弾性率、耐熱性を改良するため、組成や成  
形条件を変更した場合、射出成形時の流動性が悪く、不  
良品が多発したり、また曲げ弾性率、耐熱性は十分なも  
のが得られたとしても破断点伸びが急激に減少し、成形  
時に割れが生じたり、成形品組み立て時に嵌合部におい  
て破壊が生じるようになってしまう。そこで、厳しい成  
形条件においても割れが生じたりすることなく、しかも

比重が小さく剛性や耐熱性の優れたポリプロピレン樹脂組成物が市場では望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、軽量で、剛性および耐熱性が著しく高く、しかも耐傷付性に優れ、かつ成形時の流動性もよく、成形時に割れが発生しない成形性に優れたポリプロピレン樹脂組成物、ならびにこの樹脂組成物からなる射出成形品を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は次のポリプロピレン樹脂組成物および射出成形品である。

(1) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6~11dl/gの高分子量ポリプロピレン(A)5~25重量%と、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.6~1.6dl/gの低分子量ポリプロピレン(B)95~75重量%とを含むポリプロピレン樹脂組成物であって、下記《1》および《2》の特性を有するポリプロピレン樹脂組成物。

《1》 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定されるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)が96.5%以上。

《2》ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定される $M_w/M_n$ (重量平均分子量/数平均分子量)で示される分子量分布が8以上。

(2) 下記《3》~《6》の特性を有する上記(1)記載のポリプロピレン樹脂組成物。

《3》曲げ弾性率(ASTM D790)が2700MPa以上。

《4》破断点伸び(ASTM D638)が7%以上。

《5》熱変形温度(ASTM D648、荷重0.45MPa)が145℃以上。

《6》厚さ3mm、幅10mm、長さ2000mmのスパイラル状の流路を持つ樹脂流動長測定用金型を用いて、樹脂温度210℃、金型温度40℃において射出成形を行い、流動長(スパイラルフロー長)を測定した流動性が85cm以上。

(3) 連続多段重合法で製造されたものである上記

(1) または(2) 記載のポリプロピレン樹脂組成物。

(4) 無機充填剤(C)を含むものである上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物。

(5) 下記《7》の特性を有する上記(4)記載のポリプロピレン樹脂組成物。

《7》水中置換法により測定される比重(ASTM D1505)が0.930以下。

(6) 下記《8》および《9》の特性を有する上記

(4) または(5) 記載のポリプロピレン樹脂組成物。

《8》鉛筆硬度(JIS K-5400、荷重1kgf)がF以上。

《9》引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ が8.0以下。

(7) 核剤(D)を含むものである上記(1)ないし(6)のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物。

(8) 架橋構造を含まない上記(1)ないし(7)のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物。

(9) 上記(1)ないし(8)のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物を射出成形してなる射出成形品。

【0010】本明細書において、アイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)は、 $^{13}\text{C}$ -NMRを使用して測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖であり、プロピレンモノマー単位で5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。具体的には、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピーク中のmmmmピーク分率として求められる値である。

【0011】本明細書において、 $M_w/M_n$ および $M_z/M_w$ はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される値である。曲げ弾性率はASTM D790に準拠した条件で測定される値である。破断点伸びはASTM D638に準拠した条件で測定される値である。熱変形温度はASTM D648に準拠して、荷重0.45MPaまたは1.81MPaの条件下で測定される値である。

【0012】流動性は厚さ3mm、幅10mm、長さ2000mmのスパイラル状の流路を持つ樹脂流動長測定用金型を用いて、樹脂温度210℃、金型温度40℃において射出成形を行い、流動長(スパイラルフロー長)を測定した値である。この値が大きいくほど流動性が良好であることを示す。比重は水中置換法によりASTM D1505に準拠した条件で測定される値である。鉛筆硬度はJIS K-5400に準拠して荷重1kgfの条件下で流動方向に対して鉛筆で傷を付け目視判定した値である。アイソット衝撃試験値はASTM D256に準拠した条件で測定される値で、後加工ノッチにて測定される値である。

【0013】引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ は、荷重100gfの条件下でタングステン鋼針(JIS G4404 SK 2種)により、成形品の流動方向に1mm間隔で長さ6cmの引っ掻き傷を21本付け、傷付け前後の色差値 $\Delta E^*$ を測色計により、Color Standardとして白板(X=77.55、Y=80.28、Z=93.51)を用いて測定される値である。測色計としては、例えばスガ試験機(株)社製SMカラーコンピューターなどが使用できる。引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ は耐傷付性の指標であり、この値が小さいほど耐傷付性に優れていることを示す。通常、引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ の値は、タルクなどの無機充填剤の含有量が多いほど大きくなる。

【0014】本発明のポリプロピレン樹脂組成物に含まれる高分子量ポリプロピレン(A)は、135℃デカリン(デカヒドロナフタレン)中で測定される極限粘度

〔 $\eta$ 〕が6~11dl/g、好ましくは6.5~10.5dl/g、さらに好ましくは7~10dl/gの高分子量ポリプロピレンである。高分子量ポリプロピレン(A)の極限粘度〔 $\eta$ 〕が6dl/gより小さいと曲げ弾性率または耐熱性が低下し、11dl/gを越えると曲げ弾性率および耐熱性は高いが、流動性が著しく低下する。高分子量ポリプロピレン(A)は1種単独のポリプロピレンであってもよいし、2種以上の混合物であってもよい。2種以上の混合物の場合、混合物としての極限粘度〔 $\eta$ 〕が上記範囲に入っていればよい。

【0015】本発明のポリプロピレン樹脂組成物に含まれる高分子量ポリプロピレン(A)の含有量は5~25重量%、好ましくは7~20重量%、さらに好ましくは8~17重量%である。高分子量ポリプロピレン(A)の含有量が5重量%より少ないと曲げ弾性率および/または耐熱性が低下し、25重量%を越えると曲げ弾性率および耐熱性は高いが、流動性が著しく低下する。低分子量ポリプロピレン(B)は1種単独のポリプロピレンであってもよいし、2種以上の混合物であってもよい。2種以上の混合物の場合、混合物としての極限粘度

〔 $\eta$ 〕が上記範囲に入っていればよい。  
【0016】本発明のポリプロピレン樹脂組成物に含まれている低分子量ポリプロピレン(B)の135℃デカリン中で測定される極限粘度〔 $\eta$ 〕は0.6~1.6dl/g、好ましくは0.7~1.5dl/g、さらに好ましくは0.8~1.4dl/gの低分子量ポリプロピレンである。低分子量ポリプロピレン(B)の極限粘度〔 $\eta$ 〕が0.6dl/gより小さいと流動性は高いが、破断点伸びが著しく小さくなり、成形時に割れが発生する。また1.6dl/gを越えると曲げ弾性率および/または耐熱性が低下し、さらに流動性も低下する。

【0017】なお、上記の低分子量ポリプロピレン(B)の極限粘度〔 $\eta$ 〕は次式(1)により計算することもできる。

$$\eta_s = (\eta_{As} - \eta_A \times R_A) / R_B \quad \dots (1)$$

〔 $\eta_A$ 〕：高分子量ポリプロピレン(A)の極限粘度〔 $\eta$ 〕(dl/g)、

〔 $\eta_B$ 〕：低分子量ポリプロピレン(B)の極限粘度〔 $\eta$ 〕(dl/g)、

〔 $\eta_s$ 〕：ポリプロピレン樹脂組成物の極限粘度〔 $\eta$ 〕(dl/g)、

〔 $R_A$ 〕：ポリプロピレン樹脂組成物中に占める高分子量ポリプロピレン(A)の重量割合(-)、

〔 $R_B$ 〕：ポリプロピレン樹脂組成物中に占める低分子量ポリプロピレン(B)の重量割合(-)】

【0018】本発明のポリプロピレン樹脂組成物に含まれる低分子量ポリプロピレン(B)の含有量は95~75重量%、好ましくは93~80重量%、さらに好ましくは92~83重量%である。低分子量ポリプロピレン(B)の含有量が75重量%より少ないと曲げ弾性率お

び耐熱性は高いが流動性が著しく低下し、95重量%を越えると曲げ弾性率および/または耐熱性が低下する。

【0019】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は樹脂組成物全体として下記《1》および《2》の特性値を満たす。

《1》<sup>13</sup>C-NMRで測定されるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)が96.5%以上、好ましくは97%以上、さらに好ましくは97.5%以上。

《2》ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるMw/Mn(重量平均分子量/数平均分子量)で示される分子量分布が8以上、好ましくは9以上、さらに好ましくは10~30。

【0020】ポリプロピレン樹脂組成物のmmm分率が96.5%より低いと、曲げ弾性率および/または耐熱性が低下する。ポリプロピレン樹脂組成物のMw/Mnの値が8より小さいと曲げ弾性率および/または耐熱性が低下する。Mw/Mnの値が30を越えると、製造上耐圧の問題が生じる場合がある。

【0021】また本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、上記《1》および《2》の特性に加えて、さらに下記《3》、《4》、《5》および《6》の特性値を満たすものが好ましい。

《3》曲げ弾性率(ASTM D790)が2700MPa以上、好ましくは2800MPa以上、さらに好ましくは2900MPa以上。

《4》破断点伸び(ASTM D638)が7%以上、好ましくは8%以上、さらに好ましくは10%以上。

《5》熱変形温度(ASTM D648、荷重0.45MPa)が145℃以上、好ましくは147℃以上、さらに好ましくは150℃以上。

《6》厚さ3mm、幅10mm、長さ2000mmのスパイラル状の流路を持つ樹脂流動長測定用金型を用いて、樹脂温度210℃、金型温度40℃において射出成形を行い、流動長(スパイラルフロー長)を測定した流動性が85cm以上、好ましくは90cm以上、さらに好ましくは95cm以上。

【0022】本発明のポリプロピレン樹脂組成物には、後述するように無機充填剤(C)を配合することもできるが、無機充填剤(C)配合後のポリプロピレン樹脂組成物は前記《1》および《2》；または《1》~《6》の特性に加えて、さらに下記《7》の特性値を満たすものが好ましい。

《7》水中置換法により測定される比重(ASTM D1505)が0.930以下、好ましくは0.927以下、さらに好ましくは0.925以下。

【0023】また無機充填剤(C)配合後のポリプロピレン樹脂組成物は前記《1》および《2》；《1》~《6》；《1》、《2》および《7》；または《1》~《7》の特性に加えて、さらに下記《8》および《9》

の特性値を満たすものが好ましい。

《8》鉛筆硬度(JIS K-5400、荷重1kgf)がF以上、好ましくはH以上。

《9》引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ が8.0以下、好ましくは7.0以下、さらに好ましくは6.0以下。

【0024】本発明のポリプロピレン樹脂組成物には、後述するように核剤(D)を配合することもできるが、無機充填剤(C)および/または核剤(D)配合後のポリプロピレン樹脂組成物は前記《1》および《2》；

《1》～《6》；《1》、《2》および《7》；《1》～《7》；《1》、《2》、《8》および《9》；

《1》～《6》、《8》および《9》；《1》、《2》および《7》～《9》；または《1》～《9》の特性値を満たすものが好ましい。

【0025】また本発明のポリプロピレン樹脂組成物の230℃、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート(MFR)は特に限定されないが、5～100g/10min、好ましくは5～50g/10minであるのが望ましい。本発明のポリプロピレン樹脂組成物は流動性に優れており、MFRが同程度の公知のポリプロピレンまたはタルクを大量に配合したポリプロピレン樹脂組成物と比較した場合、本発明のポリプロピレン樹脂組成物の流動性は良好である。

【0026】また本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、架橋構造を含まないものが好ましい。ポリプロピレン樹脂組成物が架橋構造を含んでいないことは、例えばポリプロピレン樹脂組成物が135℃デカリンに完全に溶解することにより確認することができる。架橋構造を含まないポリプロピレン樹脂組成物は、後述するような、多段重合法で製造することができる。

【0027】また本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定される $M_z/M_w$ ( $z$ ：平均分子量/重量平均分子量)で示される分子量分布は特に限定されないが、好ましくは $M_z/M_w$ は5以上、さらに好ましくは6以上であるのが望ましい。

【0028】本発明のポリプロピレン樹脂組成物に含まれる高分子量ポリプロピレン(A)および低分子量ポリプロピレン(B)は、通常プロピレンから導かれる構造単位のみからなることが好ましいが、少量、例えば10モル%以下、好ましくは5モル%以下の他のモノマーから導かれる構造単位を含有していてもよい。上記他のモノマーとしては、たとえばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセンなどのプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィン；スチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニル化合物；酢酸ビニルなどのビニルエステル；無水マレイン酸などの不飽和有機酸またはその誘導

体；共役ジエン；ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルナン、5-エチリデン-2-ノルボルナンなどの非共役ポリエン類等があげられる。これらの中では、エチレン、炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンなどが好ましい。これらは2種以上共重合されていてもよい。

【0029】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、分岐状オレフィン類たとえば3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルノルボルナン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン、アリルベンゼン、アリルトルエン、アリルナフタレン、ビニルナフタレンなどの単独重合体または共重合体を、予備重合体として0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下含有していてもよい。これらの中では、特に3-メチル-1-ブテンなどが好ましい。このような分岐状オレフィン類から導かれる予備重合体は、ポリプロピレンの核剤として作用するので、アイソタクチックペンタッド分率を高くすることができるほか、成形性を向上させることができる。

【0030】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、高分子量ポリプロピレン(A)および低分子量ポリプロピレン(B)だけからなっているとしてもよいし、ポリプロピレン以外の他の樹脂が少量含まれていてもよい。本発明のポリプロピレン樹脂組成物を構成するポリプロピレンとしては、前記物性を満たすプロピレン重合体が1段の重合で得られれば、そのプロピレン重合体を本発明のポリプロピレン樹脂組成物としてそのまま使用できるが、高分子量ポリプロピレン(A)と低分子量ポリプロピレン(B)とを2段以上の連続またはバッチ多段重合法、特に2段以上の連続多段重合法で製造するのが好ましい。また、分子量の異なるポリプロピレンを別々に製造し、これらを熔融混練して配合することもできる。

【0031】また本発明のポリプロピレン樹脂組成物を構成する高分子量ポリプロピレン(A)または低分子量ポリプロピレン(B)はプロピレン・エチレンブロック共重合体等のプロピレンブロック共重合体であってもよく、この場合剛性とともに耐衝撃性にも優れているので好ましい。プロピレンブロック共重合体の種類は特に限定されないが、ゴム部(エチレン・プロピレン共重合体)の極限粘度 $[\eta]$ が0.5～1.0dl/gであるプロピレン・エチレンブロック共重合体、またはエチレン含量が40重量%以下のプロピレン・エチレンブロック共重合体などが特に好ましい。

【0032】本発明のポリプロピレン樹脂組成物の好ましい製造方法として、例えば高立体規則性ポリプロピレン製造用触媒の存在下に、プロピレンを単独で、またはプロピレンと他のモノマーとを2段以上の多段重合で重合させて製造する方法をあげることができる。

【0033】前記高立体規則性ポリプロピレン製造用触媒としては、たとえば(a)マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する固体状チタン触媒成分と、(b)有機金属化合物と、(c)電子供与体とからなる触媒を用いることができる。上記のような固体状チタン触媒成分(a)は、マグネシウム化合物(a-1)、チタン化合物(a-2)および電子供与体(a-3)を接触させることにより調製することができる。

【0034】マグネシウム化合物(a-1)としては、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有さないマグネシウム化合物をあげることができる。還元能を有するマグネシウム化合物としては、マグネシウム-炭素結合またはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物をあげることができる。具体的にはジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどをあげることができる。

【0035】還元能を有さないマグネシウム化合物としては、たとえば塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩等をあげることができる。

【0036】これら還元能を有さないマグネシウム化合物は、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有さないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロ

ゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、ケトンなどの活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

【0037】またマグネシウム化合物(a-1)は、触媒調製中に金属マグネシウムから誘導することもできる。マグネシウム化合物(a-1)は2種以上組み合わせて用いることもできる。なお上記のようなマグネシウム化合物(a-1)は、アルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。

【0038】本発明では、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分(a)中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、触媒成分を調製する過程でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【0039】上記の中でも還元能を有さないマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン含有マグネシウム化合物がさらに好ましく、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが特に好ましい。本発明では、触媒成分調製時には、マグネシウム化合物(a-1)は液状状態で用いられることが好ましく、上記のようなマグネシウム化合物(a-1)のうち、マグネシウム化合物(a-1)が固体である場合には、電子供与体を用いて液体状態にすることができる。

【0040】液状化剤としては、電子供与体として後述するようなアルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、アミン類、ビリジン類など、さらにテトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-i-プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラヘキソキシチタン、テトラブトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウムなどの金属酸エステル類などを用いることもできる。これらの中では、アルコール類、金属酸エステル類が特に好ましく用いられる。

【0041】固体状マグネシウム化合物(a-1)の液状化反応は、固体状マグネシウム化合物と上記の液状化剤とを接触させ、必要に応じて加熱する方法が一般的である。この接触は、通常0~200℃、好ましくは20~180℃、より好ましくは50~150℃温度で行われる。

【0042】この液状化反応では、炭化水素溶媒などを共存させてもよく、たとえばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンなどの脂環族炭化水素類；シクロロエタン、シクロプロパン、トリクロ

ロエチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類等が用いられる。

【0043】固体状チタン触媒成分(a)の調製の際には、チタン化合物(a-2)として例えば下記式(1)で示される4価のチタン化合物を用いることが好ましい。



(式(1)中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、 $0 \leq g \leq 4$ である。)

【0044】具体的には $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{TiI}_4$ などのテトラハロゲン化チタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{so}-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{so}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-2\text{-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタン等があげられる。これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。

【0045】チタン化合物(a-2)は2種以上組み合わせて用いることもできる。またチタン化合物(a-2)は、炭化水素化合物、ハロゲン化炭化水素化合物などに希釈して用いることもできる。

【0046】固体状チタン触媒成分(a)の調製の際に用いられる電子供与体(a-3)としては、たとえばアルコール、フェノール、ケトン、アルデヒド、有機酸または無機酸のエステル、有機酸ハライド、エーテル、酸アミド、酸無水物、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート、含窒素環状化合物、含酸素環状化合物などがあげられる。

【0047】より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有していてもよい炭素数6~20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセチルアセトン、ベンゾキ

ノンなどの炭素数3~15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類があげられる。

【0048】またギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジ-n-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2~30の有機酸エステル；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテルエポキシ-p-メンタンなどの炭素数2~20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物；メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピロール類、ピロリン、ピロリジン、インドール、ビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ジメチルビリジン、エチルメチルビリジン、トリメチルビリジン、フェニルビリジン、ベンジルビリジン、塩化ビリジンなどのビリジン類、ヒペリジン類、キノリン類、イソキノリン類などの含窒素環状化合物；テトラヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジヒドロピランなどの環状含酸素化合物等があげられる。

【0049】電子供与体(a-3)として用いる有機酸エステルとしては、下記式(2)で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを特に好ましい例としてあげることができる。

10

20

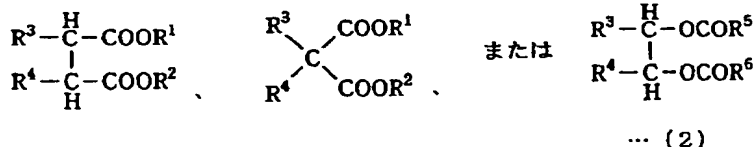
30

40

50



【化1】



【0050】式(2)中、R<sup>1</sup>は置換または非置換の炭化水素基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は水素あるいは置換または非置換の炭化水素基、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。またR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基R<sup>1</sup>〜R<sup>6</sup>が置換されている場合の置換基は、N、OまたはSなどの異原子を含み、たとえばC-O-C、COOR、COOH、OH、SO<sub>2</sub>H、-C-N-C-、NH<sub>2</sub>などの基を有する。

【0051】このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的にはコハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、α-メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、β-メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル；

【0052】1, 2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1, 2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルなどの脂環族ポリカルボン酸エステル；フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル；3, 4-フランジカルボン酸などの複素環ポリカルボン酸エステル等があげられる。

【0053】また多価カルボン酸エステルとしては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ-n-ブチル、セバシ

ン酸ジ-n-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステル等をあげること

【0054】さらに電子供与体(a-3)としては、

(c)成分の電子供与体として用いる後述の有機ケイ素化合物またはポリエーテル化合物や、水、あるいはアニオン系、カチオン系、非イオン系の界面活性剤などを用いることもできる。電子供与体(a-3)としては、カルボン酸エステルを用いることが好ましく、特に多価カルボン酸エステルとりわけフタル酸エステル類を用いることが好ましい。電子供与体(a-3)は2種以上併用することもできる。

【0055】上記のようなマグネシウム化合物(a-1)、チタン化合物(a-2)および電子供与体(a-3)を接触させる際には、ケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤を共存させてもよく、また担体を用いて担体担持型の固体状チタン触媒成分(a)を調製することもできる。

【0056】このような担体としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、TiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、BaO、ThO、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂等があげられる。これらの中でも、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体が好ましく用いられる。

【0057】固体状チタン触媒成分(a)は、公知の方法を含むあらゆる方法を採用して調製することができるが、下記に数例あげて簡単に述べる。

(1)電子供与体(液状化剤)(a-3)を含むマグネシウム化合物(a-1)の炭化水素溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物(a-2)と接触反応させる方法。

(2)マグネシウム化合物(a-1)および電子供与体(a-3)からなる錯体を有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物(a-2)を接触反応させる方法。

(3)無機担体と有機マグネシウム化合物(a-1)との接触物に、チタン化合物(a-2)および電子供与体(a-3)を接触反応させる方法。この際予め接触物をハロゲン含有化合物および/または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

(4)液状化剤および場合によっては炭化水素溶媒を含むマグネシウム化合物(a-1)溶液、電子供与体(a

-3)および担体の混合物から、マグネシウム化合物(a-1)の担持された担体を得た後、次いでチタン化合物(a-2)を接触させる方法。

(5) マグネシウム化合物(a-1)、チタン化合物(a-2)、電子供与体(a-3)、場合によってはさらに炭化水素溶媒を含む溶液と、担体とを接触させる方法。

【0058】(6) 液状の有機マグネシウム化合物(a-1)と、ハロゲン含有チタン化合物(a-2)とを接触させる方法。このとき電子供与体(a-3)を少なくとも1回は用いる。

(7) 液状の有機マグネシウム化合物(a-1)とハロゲン含有化合物とを接触させた後、チタン化合物(a-2)を接触させる方法。この過程において電子供与体(a-3)を少なくとも1回は用いる。

(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物(a-1)と、ハロゲン含有チタン化合物(a-2)とを接触させる方法。このとき電子供与体(a-3)を少なくとも1回は用いる。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物(a-1)および電子供与体(a-3)からなる錯体と、チタン化合物(a-2)とを接触させる方法。

(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物(a-1)および電子供与体(a-3)からなる錯体を、有機金属化合物と接触させた後、チタン化合物(a-2)と接触反応させる方法。

【0059】(11) マグネシウム化合物(a-1)と、電子供与体(a-3)と、チタン化合物(a-2)とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応に先立って、各成分を、電子供与体(a-3)、有機金属化合物、ハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

(12) 還元能を有さない液状のマグネシウム化合物(a-1)と、液状チタン化合物(a-2)とを、電子供与体(a-3)の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(13) 上記(12)で得られた反応生成物に、チタン化合物(a-2)をさらに反応させる方法。

(14) 上記(11)または(12)で得られる反応生成物に、電子供与体(a-3)およびチタン化合物(a-2)をさらに反応させる方法。

(15) マグネシウム化合物(a-1)と、チタン化合物(a-2)と、電子供与体(a-3)とを粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物または芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なおこの方法においては、マグネシウム化合物(a-1)のみを、あるいはマグネシウム化合物(a-1)と電子供与体(a-3)とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物(a-1)とチタン化合物(a-2)とを粉砕する工程を含んでもよい。また粉砕後に反応助剤で予備処理

し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが用いられる。

【0060】(16) マグネシウム化合物(a-1)を粉砕した後、チタン化合物(a-2)を接触させる方法。マグネシウム化合物(a-1)の粉砕時および/または接触時には、電子供与体(a-3)を必要に応じて反応助剤とともに用いる。

(17) 上記(11)~(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18) 金属酸化物、有機マグネシウム(a-1)およびハロゲン含有化合物との接触反応物を、電子供与体(a-3)および好ましくはチタン化合物(a-2)と接触させる方法。

(19) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物(a-1)を、チタン化合物(a-2)、電子供与体(a-3)、必要に応じてハロゲン含有炭化水素と接触させる方法。

(20) マグネシウム化合物(a-1)とアルコキシチタンを含む炭化水素溶液と、電子供与体(a-3)および必要に応じてチタン化合物(a-2)と接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。

(21) 還元能を有さない液状のマグネシウム化合物(a-1)と、有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属(アルミニウム)複合体を析出させ、次いで電子供与体(a-3)およびチタン化合物(a-2)を反応させる方法。

【0061】上記固体状チタン触媒成分(a)の調製において、接触に用いられる各成分の使用量は調製方法によっても異なり一概には規定できないが、たとえばマグネシウム化合物(a-1)1モル当り、電子供与体(a-3)は0.01~10モル、好ましくは0.1~5モルの量、チタン化合物(a-2)は0.01~1000モル、好ましくは0.1~200モルの量で用いることが望ましい。

【0062】このようにして得られる固体状チタン触媒成分(a)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含含有しており、この固体状チタン触媒成分(a)において、ハロゲン/チタン(原子比)は約2~200、好ましくは約4~100であり、電子供与体/チタン(モル比)は約0.01~100、好ましくは約0.02~10であり、マグネシウム/チタン(原子比)は約1~100、好ましくは約2~50であることが望ましい。

【0063】固体状チタン触媒成分(a)とともに用いられる有機金属化合物(b)としては、周期律表第I族~第III族から選ばれる金属を含むものが好ましく、具

体的には下記に示すような有機アルミニウム化合物、第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、および第II族金属の有機金属化合物などをあげることができる。

【0064】式  $R^1_n Al(OR^2)_m H_p X_q$ 。

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は炭素原子を通常1~15個、好ましくは1~4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 $X$ はハロゲン原子を表し、 $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で示される有機アルミニウム化合物(b-1)。

【0065】式  $M^1 Al R^1$ 、

(式中、 $M^1$ はLi、NaまたはKであり、 $R^1$ は前記と同じである。)で示される第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物(b-2)。

式  $R^1 R^2 M^2$

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は前記と同様であり、 $M^2$ はMg、ZnまたはCdである。)で示される第II族または第III族のジアルキル化合物(b-3)。前記有機アルミニウム化合物(b-1)としては、たとえば

$R^1_n Al(OR^2)_m$ 、

( $R^1$ および $R^2$ は前記と同様であり、 $m$ は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)で示される化合物、

$R^1_n Al X_m$ 、

( $R^1$ は前記と同様であり、 $X$ はハロゲンであり、 $m$ は好ましくは $0 < m < 3$ である。)で示される化合物、

$R^1_n Al H_m$ 、

( $R^1$ は前記と同様であり、 $m$ は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で示される化合物、

$R^1_n Al(OR^2)_m X$ 、

( $R^1$ および $R^2$ は前記と同様であり、 $X$ はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で示される化合物などをあげることができる。

【0066】有機アルミニウム化合物(b-1)としては、より具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブレンアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^1_n Al(OR^2)_m$ 、などで示される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチ

ルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、ブチルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム等をあげることができる。

【0067】また有機アルミニウム化合物(b-1)に類似する化合物としては、酸素原子あるいは窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物をあげることができ、たとえば $(C_2H_5)_2 Al O Al(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2 Al O Al(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2 Al N(C_2H_5) Al(C_2H_5)_2$ 、メチルアルミノオキサンなどのアルミノオキサン類をあげることができる。前記錯アルキル化合物(b-2)としては、 $Li Al(C_2H_5)_2$ 、 $Li Al(C_2H_5)_3$ などをあげることができる。

【0068】有機金属化合物(b)としては有機アルミニウム化合物(b-1)、特にトリアルキルアルミニウムが好ましく用いられる。有機金属化合物(b)は2種以上組み合わせて用いることもできる。固体状チタン触媒成分(a)および有機金属化合物(b)とともに用いられる電子供与体(c)の具体的なものとしては、下記式

(3)で表される有機ケイ素化合物(c-1)、または複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物(c-2)などがあげられる。

【0069】 $R^1_n Si(OR^2)_m \dots (3)$

(式(3)中、 $n$ は1、2または3であり、 $n$ が1のとき $R^1$ は2級または3級の炭化水素基であり、 $n$ が2または3のとき $R^1$ の少なくとも1つは2級または3級の炭化水素基であり、 $R^2$ は同一であっても異なってもよく、 $R^2$ は炭素数1~4の炭化水素基であって、 $4-n$ が2または3であるとき $R^2$ は同一であっても異なってもよい。)

【0070】前記式(3)で示される有機ケイ素化合物(c-1)において、2級または3級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基、あるいはSiに隣接する炭素が2級または3級である炭化水素基等があげられる。

【0071】より具体的には、置換シクロペンチル基としては、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2-n-ブチルシクロペンチル基、2、3-ジメチルシクロペン

チル基、2, 4-ジメチルシクロペンチル基、2, 5-ジメチルシクロペンチル基、2, 3-ジエチルシクロペンチル基、2, 3, 4-トリメチルシクロペンチル基、2, 3, 5-トリメチルシクロペンチル基、2, 3, 4-トリエチルシクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、テトラエチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基等があげられる。

【0072】置換シクロペンテニル基としては、2-メチルシクロペンテニル基、3-メチルシクロペンテニル基、2-エチルシクロペンテニル基、2-n-ブチルシクロペンテニル基、2, 3-ジメチルシクロペンテニル基、2, 4-ジメチルシクロペンテニル基、2, 5-ジメチルシクロペンテニル基、2, 3, 4-トリメチルシクロペンテニル基、2, 3, 5-トリメチルシクロペンテニル基、2, 3, 4-トリエチルシクロペンテニル基、テトラメチルシクロペンテニル基、テトラエチルシクロペンテニル基などのアルキル基を有するシクロペンテニル基等があげられる。

【0073】置換シクロペンタジエニル基としては、2-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、2-n-ブチルシクロペンタジエニル基、2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル基、2, 3-ジエチルシクロペンタジエニル基、2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基、2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル基、2, 3, 4-トリエチルシクロペンタジエニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、2, 3, 4, 5-テトラエチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタエチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基を有するシクロペンタジエニル基等があげられる。

【0074】またSiに隣接する炭素が2級炭素である炭化水素基としては、i-プロピル基、s-ブチル基、s-アミル基、α-メチルベンジル基などを例示することができ、Siに隣接する炭素が3級炭素である炭化水素基としては、t-ブチル基、t-アミル基、α, α'-ジメチルベンジル基、アドマンチル基などをあげること

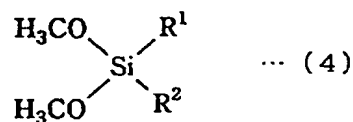
【0075】前記式(3)においてnが1である有機ケイ素化合物(c-1)としては、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2, 3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、i-s-o-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシランなどの

トリアルコキシシラン類等をあげることができる。

【0076】前記式(3)においてnが2である有機ケイ素化合物(c-1)としては、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類、ならびに下記式(4)で示されるジメトキシ化合物等があげられる。

【0077】

【化2】

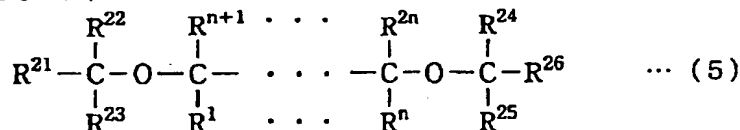


式(4)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立にシクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、あるいはSiに隣接する炭素が2級炭素または3級炭素である炭化水素基である。

【0078】前記式(4)で示されるジメトキシ化合物としては、たとえば、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2, 3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2, 4-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2, 5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2, 3-ジエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2, 3, 4-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2, 3, 5-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2, 3, 4-トリエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2, 3-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2, 4-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2, 5-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2, 3, 4-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,

3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2, 3, 4-トリエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2, 3-ジエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2, 3, 4-トリエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ(1, 2, 3, 4, 5-ペンタエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ-*t*-アミル-ジメトキシシラン、ジ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル) ジメトキシシラン、ジ(アドマンチル) ジメトキシシラン、マドマンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ-*s*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*s*-アミルジメトキシシラン、イソプロピル-*s*-ブチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0079】前記式(3)においてnが3である有機ケイ素化合物(c-1)としては、トリシクロペンチルメ\*



【0083】式(5)中、nは $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{26}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。

【0084】前記式(5)で表されるポリエーテル化合物(c-2)として、具体的には、2-(2-エチルヘキシル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-*s*-ブチル-1, 3-ジ

\*トキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類等があげられる。

【0080】電子供与体(c)としてはジメトキシシラン類、特に前記式(4)で示されるジメトキシシラン類が好ましく、具体的にはジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ジ-*t*-アミルジメトキシシランなどが好ましい。

【0081】有機ケイ素化合物(c-1)は、2種以上組み合わせて用いることもできる。電子供与体(c)として用いられる複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物(以下ポリエーテル化合物ともある)(c-2)においては、エーテル結合間に存在する原子は、炭素、ケイ素、酸素、硫黄、リンおよびホウ素から選ばれる1種以上であり、原子数は2以上である。これらのうちエーテル結合間の原子に比較的高い置換基、具体的には炭素数2以上、好ましくは3以上で直鎖状、分岐状、環状構造を有する置換基、より好ましくは分岐状または環状構造を有する置換基が結合しているものが望ましい。また2個以上のエーテル結合間に存在する原子に、複数の、好ましくは3~20、より好ましくは3~10、特に好ましくは3~7の炭素原子が含まれた化合物が好ましい。

【0082】このようなポリエーテル化合物(c-2)としては、たとえば下記式(5)で示される化合物をあげることができる。

【化3】

メトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-*n*-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(*p*-クロロフェニル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(2-フルオロフェニル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-1, 3-ジメトキシプロ

バン、2、2-ジシクロヘキシル-1、3-ジメトキシ  
 プロパン、2、2-ジシクロペンチル-1、3-ジメト  
 キシプロパン、2、2-ジエチル-1、3-ジメトキシ  
 プロパン、2、2-ジプロピル-1、3-ジメトキシ  
 プロパン、2、2-ジイソプロピル-1、3-ジメトキシ  
 プロパン、2、2-ジブチル-1、3-ジメトキシ  
 プロパン、2-メチル-2-プロピル-1、3-ジメトキシ  
 プロパン、2-メチル-2-ペンシル-1、3-ジメト  
 キシプロパン、2-メチル-2-エチル-1、3-ジメ  
 トキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1、  
 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-  
 1、3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロ  
 ヘキシル-1、3-ジメトキシプロパン、2、2-ビス  
 (p-クロロフェニル)-1、3-ジメトキシプロパ  
 ン、2、2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1、  
 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル  
 -1、3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2  
 -エチルヘキシル)-1、3-ジメトキシプロパン、  
 2、2-ジイソブチル-1、3-ジメトキシプロパン、  
 2、2-ジフェニル-1、3-ジメトキシプロパン、  
 2、2-ジベンジル-1、3-ジメトキシプロパン、  
 2、2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1、3-ジメ  
 トキシプロパン、2、2-ジイソブチル-1、3-ジエ  
 トキシプロパン、2、2-ジイソブチル-1、3-ジブ  
 トキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-  
 1、3-ジメトキシプロパン、2-(1-メチルブチル)  
 -2-イソプロピル-1、3-ジメトキシプロパン、2  
 -(1-メチルブチル)-2-s-ブチル-1、3-ジ  
 メトキシプロパン、2、2-ジ-s-ブチル-1、3-ジ  
 メトキシプロパン、2、2-ジ-t-ブチル-1、3-  
 ジメトキシプロパン、2、2-ジネオペンチル-1、  
 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソ  
 ペンチル-1、3-ジメトキシプロパン、2-フェニル  
 -2-イソプロピル-1、3-ジメトキシプロパン、2  
 -フェニル-2-s-ブチル-1、3-ジメトキシプロ  
 パン、2-ベンジル-2-イソプロピル-1、3-ジメ  
 トキシプロパン、2-ベンジル-2-s-ブチル-1、  
 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル  
 -1、3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-  
 2-イソプロピル-1、3-ジメトキシプロパン、2-  
 シクロペンチル-2-s-ブチル-1、3-ジメトキシ  
 プロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-  
 1、3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2  
 -s-ブチル-1、3-ジメトキシプロパン、2-イソ  
 プロピル-2-s-ブチル-1、3-ジメトキシプロパ  
 ン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-  
 1、3-ジメトキシプロパン、2、3-ジフェニル-  
 1、4-ジエトキシブタン、2、3-ジシクロヘキシル  
 -1、4-ジエトキシブタン、2、2-ジベンジル-  
 1、4-ジエトキシブタン、2、3-ジシクロヘキシル  
 50

-1、4-ジエトキシブタン、2、3-ジイソプロピル  
 -1、4-ジエトキシブタン、2、2-ビス(p-メチ  
 ルフェニル)-1、4-ジメトキシブタン、2、3-ビ  
 ス(p-クロロフェニル)-1、4-ジメトキシブタ  
 ン、2、3-ビス(p-フルオロフェニル)-1、4-  
 ジメトキシブタン、2、4-ジフェニル-1、5-ジメ  
 トキシペンタン、2、5-ジフェニル-1、5-ジメ  
 トキシペンタン、2、4-ジイソプロピル-1、5-ジメ  
 トキシペンタン、2、4-ジイソアミル-1、5-ジメ  
 トキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラ  
 ン、3-メトキシメチルジオキサン、1、3-ジイソブ  
 トキシプロパン、1、2-ジイソブトキシプロパン、  
 1、2-ジイソブトキシエタン、1、3-ジイソアミロ  
 キシプロパン、1、3-ジイソネオペンチロキシエタ  
 ン、1、3-ジネオペンチロキシプロパン、2、2-テ  
 トラメチレン-1、3-ジメトキシプロパン、2、2-  
 ベンタメチレン-1、3-ジメトキシプロパン、2、2-  
 -ヘキサメチレン-1、3-ジメトキシプロパン、1、  
 2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2、8-  
 ジオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3、7-ジオキサ  
 ビシクロ[3,3,1]ノナン、3、7-ジオキサビ  
 シクロ[3,3,0]オクタン、3、3-ジイソブチル  
 -1、5-オキソノナン、6、6-ジイソブチルジオキ  
 シヘブタン、1、1-ジメトキシメチルシクロペンタ  
 ン、1、1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサ  
 ン、1、1-ビス(メトキシメチル)ビシクロ[2,  
 2,1]ヘブタン、1、1-ジメトキシメチルシクロペ  
 ンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1、3-ジ  
 メトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシ  
 メチル-1、3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキ  
 シル-2-メトキシメチル-1、3-ジメトキシプロパ  
 ン、2、2-ジイソブチル-1、3-ジメトキシシクロ  
 ヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1、3-  
 ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2  
 -メトキシメチル-1、3-ジメトキシシクロヘキサ  
 ン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1、3-  
 ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-メ  
 トキシメチル-1、3-ジメトキシシクロヘキサン、2-  
 シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1、3-ジエ  
 トキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキ  
 シメチル-1、3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イ  
 ソプロピル-2-エトキシメチル-1、3-ジエトキシ  
 シクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチ  
 ル-1、3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチ  
 ル-2-エトキシメチル-1、3-ジエトキシシクロヘ  
 キサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1、3-  
 ジメトキシシクロヘキサン、トリス(p-メトキシフ  
 ェニル)ホスフィン、メチルフェニルビス(メトキシ  
 メチル)シラン、ジフェニルビス(メトキシメチル)シラ

ン、メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、ジ-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、シクロヘキシル-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、*i*-プロピル-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シラン等があげられる。

【0085】これらの中では、1, 3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロ

パンが好ましく用いられる。  
【0086】ポリエーテル化合物(c-2)は、2種以上併用することができる。また有機ケイ素化合物(c-1)とポリエーテル化合物(c-2)とを併用することもできる。電子供与体(c)としては、さらに下記式(6)で示される有機ケイ素化合物を併用することもできる。



(式(6)中、RおよびR<sup>1</sup>は炭化水素基であり、0 < n < 4であり、この式で示される有機ケイ素化合物中には、前記式(3)で示される有機ケイ素化合物(c-1)は含まれない。)

【0088】前記式(6)で示される有機ケイ素化合物の具体的なものとしては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス $\alpha$ -トリルジメトキシシラン、ビス $m$ -トリルジメトキシシラン、ビス $p$ -トリルジメトキシシラン、ビス $p$ -トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシランなどがあげられる。

【0089】さらに類似化合物として、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、ジメチルテトラエトキシジシクロキサンなどを用いることもできる。上記のような固体状チタン触媒成分(a)、有機金属化合物(b)、および電子供

与体(c)からなる触媒を用いてプロピレンの重合を行うに際して、予め予備重合を行うこともできる。予備重合は、固体状チタン触媒成分(a)、有機金属化合物(b)、および必要に応じて電子供与体(c)の存在下に、オレフィンを重合させる。

【0090】予備重合オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどの直鎖状のオレフィン；3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘブタン、アリルトリアルキルシラン類などの分岐構造を有するオレフィン等を用いることができ、これらを共重合させてもよい。

【0091】予備重合は、固体状チタン触媒成分(a) 1g当り0.1~1000g程度、好ましくは0.3~500g程度の重合体が生成するように行うことが望ましい。予備重合量が多すぎると、本重合における(共)重合体の生成効率が低下することがある。

【0092】予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりもかなり高濃度で触媒を用いることができる。固体状チタン触媒成分(a)は、重合容積1liter当りチタン原子換算で通常約0.01~200ミリモル、好ましくは約0.05~100ミリモルの濃度で用いられることが望ましい。有機金属化合物(b)は、固体状チタン触媒成分(a)中のチタン原子1モル当り通常約0.1~100ミリモル、好ましくは約0.5~50ミリモルの量で用いることが望ましい。また電子供与体(c)は、予備重合時には用いても用いなくてもよいが、固体状チタン触媒成分(a)中のチタン原子1モルあたり0.1~50モル、好ましくは0.5~30モル、さらに好ましくは1~10モルの量で用いることができる。

【0093】予備重合は、不活性炭化水素媒体に予備重合オレフィンおよび上記触媒成分を加え、温和な条件下で行うことが好ましい。不活性炭化水素媒体としては、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；これらの混合物などを用いることができる。特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0094】予備重合温度は、生成する予備重合体が実

質的に不活性炭化水素媒体中に溶解しないような温度であればよく、通常 $-20\sim+100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20\sim+80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0\sim+40^{\circ}\text{C}$ 程度である。予備重合は、回分式、連続式などで行うことができる。予備重合時に、水素などを用いて分子量を調節することもできる。

【0095】本重合の際には、固体状チタン触媒成分(a) (または予備重合触媒)を重合容積1 liter当りチタン原子に換算して約0.0001~50ミリモル、好ましくは約0.001~10ミリモルの量で用いることが望ましい。有機金属化合物(b)は、重合系中のチタン原子1モルに対する金属原子量で約1~2000モル、好ましくは約2~500モル程度の量で用いることが望ましい。電子供与体(c)は、有機金属化合物(b)の金属原子1モル当り約0.001~50モル、好ましくは約0.01~20モル程度の量で用いることが望ましい。

【0096】本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法としては、2段以上の多段重合、特に連続多段重合により高分子量ポリプロピレン(A)と低分子量ポリプロピレン(B)を製造し、最終的にこれらの分子量の異なるポリプロピレンを含むポリプロピレン樹脂組成物を製造するのが好ましい。製造順序は、分子量の調節が容易なことから、高分子量ポリプロピレン(A)を先に製造した後、低分子量ポリプロピレン(B)を製造するのが好ましい。なお各段の重合体の分子量は、たとえば重合系に供給される水素量を変えるなどの方法により調節することができる。

【0097】重合は、気相重合法、あるいは塊状重合法、溶液重合法もしくは懸濁重合法などの液相重合法いずれで行ってもよく、上記の各段を別々の方法で行ってもよい。重合は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法で行うこともできるが、連続式が好ましい。重合の各段は複数の重合器たとえば2~10器の重合器に分けて行ってもよい。

【0098】重合媒体として、不活性炭化水素類を用いてもよく、また液状のプロピレンを重合媒体としてもよい。また各段の重合条件は、重合温度が約 $-50\sim200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約 $20\sim100^{\circ}\text{C}$ の範囲で、また重合圧力が常圧~9.8MPa (常圧 $\sim100\text{kgf/cm}^2$ 、ゲージ圧)、好ましくは0.20~4.9MPa (約2~50 $\text{kgf/cm}^2$ 、ゲージ圧)の範囲内で適宜選択される。

【0099】予備重合触媒を用いたときには、必要に応じて固体状チタン触媒成分(a)、有機金属化合物(b)を新たに添加することもできる。予備重合時と本重合時との有機金属化合物(b)は同一であっても異なってもよい。また電子供与体(c)は、予備重合時または本重合時のいずれかに必ず1回は用いられ、本重合時のみに用いられるか、予備重合時と本重合時との両

方で用いられる。予備重合時と本重合時との電子供与体(c)は同一であっても異なってもよい。上記のような各触媒成分は、前段の重合終了後、次で行われる後段の各工程において、新たに添加しなくてもよいが、適宜添加してもよい。

【0100】上記のような触媒を用いると、重合時に水素を用いる場合においても、得られるポリプロピレン樹脂組成物の結晶化度あるいは立体規則性指数が低下したりすることがなく、また触媒活性が低下することもない。

【0101】上記のような製造方法では、本発明のポリプロピレン樹脂組成物を固体状チタン触媒成分(a)単位量当り高収率で製造することができるため、ポリプロピレン樹脂組成物中の触媒量特にハロゲン含量を相対的に低減させることができる。したがってポリプロピレン樹脂組成物中の触媒を除去する操作を省略できるとともに、最終的に得られるポリプロピレン樹脂組成物を用いて成形品を成形する際には金型に発錆を生じにくい。

【0102】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、低分子量のポリプロピレンに放射線を照射して架橋する方法、または低分子量のポリプロピレンを架橋剤により架橋する方法などの方法により、低分子量のポリプロピレンの一部を架橋させて高分子量のポリプロピレンが含まれるように製造することもできるが、このような架橋する方法は製造工程が煩雑化するほか、架橋度の制御が難しいなどの点を有しているため、前記のように多段重合で製造するのが好ましい。

【0103】本発明のポリプロピレン樹脂組成物には無機充填剤(C)が含まれていてもよい。無機充填剤(C)が含まれている場合、剛性、伸びおよび耐熱性に優れている。無機充填剤(C)の配合量は、ポリプロピレン樹脂組成物の比重(ASTM D1505)が0.930以下、好ましくは0.927以下、さらに好ましくは0.925以下を満足する量であるのが望ましい。このような比重になる無機充填剤(C)の配合量は、本発明のポリプロピレン樹脂組成物中の含有量として、通常0~5重量%、好ましくは1~3重量%程度である。無機充填剤(C)がこの程度の場合、通常耐傷付性は低下せず、良好である。

【0104】無機充填剤(C)の具体的なものとしては、タルク、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスビーズ、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、ワラスナイト、ケイ酸カルシウム繊維、炭素繊維、マグネシウムオキシサルフェート繊維、チタン酸カリウム繊維、酸化チタン、亜硫酸カルシウム、ホワイトカーボン、クレイ、硫酸カルシウムなどがあげられる。無機充填剤(C)は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。無機充填剤(C)の中でもタルクを用いると、得られる成形品の剛性および耐衝撃強度が高くなるので、タルクが好ましく



用いられる。特に平均粒子径が0.1~3 $\mu$ m、好ましくは0.5~2.5 $\mu$ mのタルクが、剛性および耐衝撃強度の向上に対する寄与が顕著であるので望ましい。

【0105】本発明のポリプロピレン樹脂組成物には核剤(D)が含まれていてもよい。例えば、前述した予備重合体が核剤(D)として含有されていてもよく、また公知の種々の他の核剤が配合されていてもよく、また予備重合体を含むとともに他の核剤が配合されていてもよい。核剤(D)を含有あるいは配合することによって、結晶粒子が微細化されるとともに、結晶化速度が向上して高速成形が可能になり、さらに剛性および耐熱性(特に高荷重時の耐熱性)に優れた成形品を得ることができる。

【0106】前記予備重合体以外の核剤(D)としては、従来知られている種々の核剤、例えばフォスフェート系核剤、ソルビトール系核剤、芳香族カルボン酸の金属塩、脂肪族カルボン酸の金属塩、ロジン系化合物等の有機系の核剤；無機化合物等の無機系の核剤などが特に制限なく用いられる。具体的には、有機リン酸金属塩であるNA-11UY(旭電化工業(株)製、商標)、ロジン系核剤であるバインクリスタルKM1610(荒川化学(株)製、商標)などがあげられる。核剤(D)は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。核剤(D)の配合量は、本発明のポリプロピレン樹脂組成物中の含有量として、通常0~1重量%、好ましくは0.1~0.5重量%であるのが望ましい。

【0107】無機充填剤(C)および核剤(D)は、どちらか一方だけを配合することもできるし、両者を配合することもできるが、特に無機充填剤(C)と有機系の核剤(D)とを組み合わせると、剛性と耐熱性、特に高荷重(1.81MPa)の熱変形温度とのバランスに特に優れたポリプロピレン樹脂組成物を得ることができる。

【0108】本発明のポリプロピレン樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲であれば必要に応じて、ゴム成分、汎用のポリプロピレン等の他のポリマー類；添加剤などが配合されていてもよく、例えば衝撃強度を向上させるためにゴム成分などが適宜量配合されていてもよい。

【0109】上記ゴム成分の具体的なものとしては、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム、エチレン・1-オクテン共重合体ゴム、プロピレン・エチレン共重合体ゴム等のジエン成分を含まない非晶性または低結晶性の $\alpha$ -オレフィン共重合体；エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム；エチレン・プロピレン・1,4-ヘキサジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・シクロオクタジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・メチレンノルボルネン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・

エチリデンノルボルネン共重合体ゴム等のエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム；エチレン・ブタジエン共重合体ゴムなどがあげられる。

【0110】前記添加剤としては、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化剤などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤、天然油、合成油、ワックス等をあげることができる。

【0111】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、軽量で、剛性および耐熱性が著しく高く、かつ耐傷付性に優れ、成形時の流動性もよい。しかも、破断点伸びが大きいので成形時の割れも発生せず、成形性にも優れている。さらに、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性および耐磨耗性などにも優れている。

【0112】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は上記特性が必要とされる分野、特に高剛性、高耐熱性および耐傷付性の要求される分野の原料樹脂、中でも高剛性、高耐熱性および耐傷付性の要求される分野の射出成形用の原料樹脂として好適に使用することができるが、他の分野や射出成形以外の分野の原料樹脂として使用することもできる。特に、タルクをはじめとする無機充填剤を公知のポリプロピレンに大量に添加した従来のポリプロピレン樹脂組成物の代替品として好適に利用することができ、またリサイクル化、環境対策としての市場のニーズに大いに応えるものである。

【0113】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、このポリプロピレン樹脂組成物、またはこのポリプロピレン樹脂組成物に他の成分を配合した樹脂組成物を射出成形した場合、流動性に優れているので、例えば前記流動性が85cm以上であるので、複雑な形状の成形品や大型の成形品も容易に効率よく成形することができ、しかも曲げ弾性率(ASTM D790)が2700MPa以上、破断点伸び(ASTM D638)が7%以上、熱変形温度(ASTM D648、荷重0.45MPa)が145℃以上の優れた特性を有する射出成形品を得ることができる。またこのような特性を有する射出成形品であって、さらに比重(ASTM D1505)が0.930以下の軽い射出成形品を得ることができる。また上記の特性および比重を有する射出成形品であって、さらに鉛筆硬度(JIS K-5400、荷重1kgf)がF以上、引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ が8.0以下である耐傷付性に優れた射出成形品を得ることができる。

【0114】上記の射出成形品の曲げ弾性率および熱変形温度は、公知のポリプロピレンにタルクなどの無機充填剤を大量、例えば15~20重量%程度添加した場合の剛性および耐熱性と同等であり、また破断点伸びは引張試験時に破断点が降伏点または降伏点を越えた歪みで

発生するような伸びであるため、成形時または成形後に成形品に割れ等の破損が発生しない。

【0115】また公知のポリプロピレンにタルクなどの無機充填剤を大量、例えば15～20重量%程度添加した場合の比重は1.00を超えるような大きな値であるが、本発明のポリプロピレン樹脂組成物の比重は小さく、このため大幅な軽量化が達成される。また鉛筆硬度は成形品の傷付き易さを示す目安であり、これが汎用品よりも優れた値であるため、傷が入りにくい。また引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ は、傷の入った時の目立ち易さを示す目安であり、これはタルクなどを大量添加した場合に比較して優れた値であり、傷が入りにくく、しかも傷がついた場合でも目立ちにくい。

【0116】本発明のポリプロピレン樹脂組成物を射出成形用の原料樹脂として使用する場合、原料樹脂には前記ゴム成分、添加剤などの他の成分をさらに配合することができる。ゴム成分を配合することにより、成形品の耐衝撃強度を向上させることができる。またタルク、特に前記平均粒子径を有するタルクを配合することにより、成形品の剛性および耐衝撃強度を向上させることができる。

【0117】射出成形品が自動車部品または家電用部品である場合、本発明のポリプロピレン樹脂組成物40～100重量部、好ましくは55～85重量部、前記ゴム成分0～50重量部、好ましくは10～35重量部、および無機充填剤0～60重量部、好ましくは5～25重量部（3者の合計は100重量部である）を配合するのが望ましい。特に自動車用トリム材の場合、本発明のポリプロピレン樹脂組成物50～100重量部、前記ゴム成分0～40重量部、好ましくは0～25重量部、および無機充填剤0～40重量部、好ましくは0～25重量部を配合するのが望ましい。本発明のポリプロピレン樹脂組成物を使用する場合、市販のポリプロピレンを使用する場合に比べて無機充填剤の配合量を少なくすることができ、これにより軽量化が実現され、またフローマークの改良も可能になる。

【0118】また射出成形品用の原料樹脂には、本発明のポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対して酸化防止剤0.05～1重量部、光安定剤0～1重量部、紫外線吸収剤0～1重量部、帯電防止剤0～1重量部、滑剤0～1重量部、銅害防止剤0～1重量部などを配合することもできる。

【0119】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、公知のポリプロピレンに添加して剛性、耐熱性、流動性またはフローマークなどを改良する樹脂改良剤として利用することもできる。添加量は特に制限されないが、公知のポリプロピレン100重量部に対して本発明のポリプロピレン樹脂組成物を通常1～100重量部添加するのが好ましい。

【0120】本発明の射出成形品は上記本発明のポリ

ロピレン樹脂組成物、あるいはこれらのポリプロピレン樹脂組成物に他の成分を配合した樹脂組成物を射出成形してなる射出成形品である。本発明の射出成形品は、公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、原料樹脂を種々の形状に射出成形して製造することができる。本発明の射出成形品は軽量で、剛性および耐熱性が著しく高く、しかも耐傷付性に優れているほか、成形時に割れが生じることもなく、さらに耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性および外観などに優れており、自動車部品、家電製品、その他の成形品として幅広く用いることができる。

【0121】本発明の射出成形品の具体的なものとしては、アームレスト、インジケータパネルロアー、インジケータパネルコア、インジケータパネルアッパー、カークーラーハウジング、コンソールボックス、グラブアウトドア、グローブボックス、トリム、ドアトリム、ドアポケット、スピーカーグリル、ハイマウント、リレーヒューズボックス、ランプハウジング、メーターケース、メーターフード、ピラー、センターピラー等の自動車内装材；バンパー、フロントグリルサイド、ライセンスプレート、ルーバーガーニッシュ、サイドモール、バンパーコーナー、バンパーサイド、サイドマッドガード等の自動車外装材；エアークリーナーケース、ジャンクションボックス、シロッコファン、コルゲートチューブ、コネクタ、ファンシュラウド、プロテクター、ランプハウジング、リザーブタンク（キャップ）、空気清浄機、バッテリーケース等の他の自動車部品；クリーナーパイプ、食器洗い機部品、洗濯機部品、ハウジング、ホットプレート、掃除機ボディ、炊飯器ボディ、エアコン部品、照明器具部品、パソコン部品、オーディオ機器部品、電話機ボディ、換気用ファンの羽根等の家電製品；コップ、皿、御椀、弁当箱、箸等の食器または台所用品；灯油用等のポリタンク、ポリバケツ、洗剤用容器、整髪料用容器、食品用容器、ライター等の容器等の容器；本棚、衣装ケース、食器棚、衣装棚、テーブル等の家具；椅子、机等の事務機器；床、壁、屋根、柱等の建材；シャープペンシルのボディ、物差し等の文具用品；注射器等のメディカル；浴槽、浴槽用の蓋、歯ブラシの柄、カゴ等の家庭用品；その他キャップ、自転車のボディ、コネクタ、コンテナ、バレット、植木鉢、がん具等の日用品や雑貨などがあげられる。

【0122】

【発明の効果】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、特定の物性を有しているため、軽量で、剛性および耐熱性が著しく高く、しかも耐傷付性に優れ、かつ成形時の流動性もよく、成形時に割れが発生しない成形性に優れたポリプロピレン樹脂組成物である。このため本発明のポリプロピレン樹脂組成物からなる成形部品は、従来のものに比べてさらに薄肉軽量化が可能となる。

【0123】本発明の射出成形品は上記本発明のポリ

ロビレン樹脂組成物からなっているので、軽量で、剛性および耐熱性が著しく高く、しかも耐傷付性および外観に優れており、かつこのような成形品を割れを発生させることなく効率よく成形することができる。

#### 【0124】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施例について説明する。各種物性の測定方法は次の通りである。

【0125】アイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピーク中のmmmmピーク分率として求めた。Mw/MnおよびMz/Mwはゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定して求めた。曲げ弾性率はASTM D790に準拠した条件で測定した。破断点伸びはASTM D638に準拠した条件で測定した。熱変形温度はASTM D648に準拠して、荷重0.45 MPaまたは1.81 MPaの条件下で測定した。

【0126】流動性は厚さ3mm、幅10mm、長さ2000mmのスパイラル状の流路を持つ樹脂流動長測定用金型を用いて、樹脂温度210℃、金型温度40℃において射出成形を行い、流動長（スパイラルフロー長）を測定した。比重は水中置換法によりASTM D1505に準拠した条件で測定した。鉛筆硬度はJIS K-5400に準拠して荷重1kgfの条件下で流動方向に対して鉛筆で傷を付け目視判定して求めた。

【0127】引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ は、荷重100gfの条件下でタングステン鋼針（JIS G4404 SK2 2種）により、成形品の流動方向に1mm間隔で長さ6cmの引っ掻き傷を21本付け、傷付け前後の色差値 $\Delta E^*$ をスガ試験機（株）社製SMカラーコンピューターにより、Color Standardとして白板（X=77.55、Y=80.28、Z=93.51）を用いて測定した。

【0128】メルトフローレート（MFR）はASTM D1238に準拠し、230℃、荷重2.16kgfの条件で測定した。Izod衝撃強度はASTM D256に準拠した条件で、後加工ノッチにて測定した。

#### 【0129】製造例1

《固体状チタン触媒成分-1》直径12mmの鋼球9kgの入った内容積4 literの粉碎用ポットを4個装備した振動ミルを用意した。各ポットに、窒素雰囲気中で無水塩化マグネシウム300g、フタル酸ジイソブチル115ml、および四塩化チタン60mlを加え、40時間粉碎した。この共粉碎物5gを200mlのフラスコに入れ、トルエン100mlを加えた後、114℃で30分間攪拌処理した。次いで、静置した後、上澄み液を除去した。次いで、n-ヘプタン100mlで、20℃で固形分を洗浄した。洗浄は3回行った。次いで固形分を100mlのn-ヘプタンに分散し、固体状チタン触媒成分-1のスラリーを得た。得られた固体状チタン触媒成分-1はチタンを2.0重量%含有し、フタル酸ジ

イソブチルを18重量%含有していた。

#### 【0130】製造例2

内容積200 literのオートクレーブに、製造例1で得られた固体状チタン触媒成分-1を250g、トリエチルアルミニウム（以下、TEAと略記する場合がある）を32.1g、およびヘプタンを125 liter装入した。次いで内温を10℃に保ちながらプロピレンを1250g装入し、30分間攪拌した後、四塩化チタン18gを装入して予備重合触媒成分-2のスラリーを得た。

#### 【0131】実施例1

第1段目の重合では1器の重合器、第2段目の重合器では4器の重合器を用いて連続2段重合法でポリプロピレン樹脂組成物を製造した。すなわち、内容積500 literの重合器-1にヘプタンを99 liter/時間、触媒として製造例2で得られた予備重合触媒成分-2を5.5g/時間、トリエチルアルミニウムを10.1g/時間、およびジシクロベンチルジメトキシシラン（以下、DCPMSと略記する場合がある）を20.3g/時間の割合で連続的に供給し、温度55℃で、実質的に水素の存在しない条件下で、重合器-1の内圧を0.52 MPa（5.4kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）に保つようにプロピレンを連続装入した（第1段目の重合）。重合器-1のスラリーをサンプリングし、ポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ を測定したところ8.6dl/gあった。

【0132】第2段目の重合は4器重合器を用いて連続法で実施した。すなわち、第1段目の重合を行った重合器-1のスラリーをまず内容積500 literの重合器-2へ連続的に送り、さらに重合した。重合器-2にはヘプタンを10.7 liter/時間の割合で装入し、温度70℃で重合器-2の内圧を0.48 MPa（5.0kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）、気相部の水素濃度を13.3 vol%に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に供給した。次に重合器-2のスラリーを内容積500 literの重合器-3へ連続的に送り、さらに重合した。重合器-3にはヘプタンを25.1 liter/時間の割合で装入し、温度70℃で重合器-3の内圧を0.44 MPa（4.6kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）、気相部の水素濃度を12.6 vol%に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に供給した。

【0133】次に重合器-3のスラリーを内容積500 literの重合器-4へ連続的に送り、さらに重合した。重合器-4にはヘプタンを17.8 liter/時間の割合で装入し、温度70℃で重合器-4の内圧を0.36 MPa（3.7kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）、気相部の水素濃度を12.8 vol%に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に供給した。次に重合器-4のスラリーを内容積275 literの重合器-5へ連続的に送り、さらに重合した。重合器-5にはヘプタンを8.8 liter/時間の割合で装入し、温度70℃で重合器-5の内圧を0.17 MPa（1.7kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ

圧)、気相部の水素濃度を12.6vol%に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に供給した。

【0134】重合器-5を出たスラリーから未反応のモノマーを除去した後、通常の方法で遠心分離し、80℃、9300Pa(70mmHg、ゲージ圧)で10時間乾燥してポリプロピレン樹脂組成物のパウダーを得た。このパウダーは77kg/時間の割合で得られた。

【0135】ここで得られたポリプロピレン樹脂組成物のMFRは15.3g/10minであった。また物質収支から算出した最終的に得られたポリプロピレン樹脂組成物に占める第1段目の重合で生成したポリプロピレンの割合は11.6重量%であった。このポリプロピレン樹脂組成物の結果は次の通りである。

【0136】アイソタクチックペンタッド分率=98.0%

ポリプロピレン樹脂組成物の極限粘度 $[\eta]$ =2.20dl/g(135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta]$ =1.73dl/g)

高分子量成分の極限粘度 $[\eta]$ =8.6dl/g(135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta]$ =7.1dl/g)

高分子量成分の含有量=11.6重量%

低分子量成分の極限粘度 $[\eta]$ =1.33dl/g(135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta]$ =0.98dl/g)

低分子量成分の含有量=88.4重量%

MFR=15.3g/10min

Mw/Mn=10.7

Mz/Mw=6.0

【0137】ここで得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー100重量部にリン系酸化防止剤0.2重量部、フェノール系酸化防止剤0.4重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、タルクLMS-300(平均粒子径=1.3~1.6 $\mu$ m、富士タルク(株)製、商標)2重量部を20リットルタンブラーで10分間混合し、異方向高速2軸65mm $\phi$ 押出機(2UCM- $\phi$ 65EXT、宇部興産(株)製、商標)において200℃で造粒した。得られたベレットのMFRは13.9g/10min、Mw/Mn=10.7、Mz/Mw=6.0であった。

【0138】得られたベレットを用いて日本製鋼所(株)製J100SAII型射出成形機を使用して、射出温度210℃、金型温度60℃、冷却時間30秒にて射出成形を行い、物性測定用のサンプルを得た。得られた射出成形品について、前記方法により破断点伸び、曲げ弾性率、Izod衝撃強度、熱変形温度(0.45MPa)、熱変形温度(1.81MPa)を測定した。また流動性評価のため前記方法により流動長を測定した。さらに成形性での割れのテストを行うため、射出温度190℃、金型温度30℃、冷却時間300秒の厳しい条件

において厚さ3mmの平板を成形し、冷却終了後、平板に割れやひびが入っている場合を×、入っていない場合を○とした。さらに傷つき性評価のため、ベレットに顔料(黒)のマスターバッチ(カーボン濃度30重量%)を1重量%添加し、宇部興産(株)製UBEMAX D150-10射出成形機を使用して、射出温度210℃、金型温度60℃、冷却時間20秒にてMD方向14cm、TD方向14cm、厚み3mmの平板を成形し、前記方法により引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ を求めた。結果は次の通りである。

【0139】MFR=13.9g/10min

Mw/Mn=10.7

Mz/Mw=6.0

比重=0.921

破断点伸び=14%

曲げ弾性率=2870MPa

Izod衝撃強度=20J/m

熱変形温度(0.45MPa)=150℃

熱変形温度(1.81MPa)=98℃

流動性(210℃)=93cm

鉛筆硬度=F

$\Delta E^*=5.0$

成形性:○

【0140】実施例2

実施例1でタルク添加量を1.5重量部とした以外は実施例1と同様に行った。得られたベレットのMFRは14.0g/10min、Mw/Mn=10.7、Mz/Mw=6.0であった。得られたベレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0141】MFR=14.0g/10min

Mw/Mn=10.7

Mz/Mw=6.0

比重=0.918

破断点伸び=15%

曲げ弾性率=2720MPa

Izod衝撃強度=19J/m

熱変形温度(0.45MPa)=147℃

熱変形温度(1.81MPa)=96℃

流動性(210℃)=94cm

鉛筆硬度=F

$\Delta E^*=4.6$

成形性:○

【0142】実施例3

実施例1で得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー100重量部にリン系酸化防止剤0.1重量部、フェノール系酸化防止剤0.2重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、核剤としてNA-11UY(旭電化工業(株)製、商標)0.2重量部を20リットルヘンシェルミキサで2分間混合し、単軸65

mmφ押出機（石中鉄工所（株）製）において220℃で造粒した。得られたベレットのMFRは14.5g/10min、Mw/Mn=10.7、Mz/Mw=6.0であった。得られたベレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0143】MFR=14.5g/10min

Mw/Mn=10.7

Mz/Mw=6.0

比重=0.911

破断点伸び=11%

曲げ弾性率=2775MPa

Izod衝撃強度=8J/m

熱変形温度(0.45MPa)=150℃

熱変形温度(1.81MPa)=106℃

流動性(210℃)=97cm

鉛筆硬度=H

ΔE\*=3.7

成形性：○

【0144】実施例4

実施例1で得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー100重量部にリン系酸化防止剤0.2重量部、フェノール系酸化防止剤0.4重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、核剤としてNA-11UY（旭電化工業（株）製、商標）0.2重量部、タルクLMS-300（平均粒子径=1.3~1.6μm、富士タルク（株）製、商標）2重量部を20リットルヘンシェルミキサで2分間混合し、異方向高速2軸65mmφ押出機（2UCM-φ65EXT、宇部興産（株）製、商標）において200℃で造粒した。得られたベレットのMFRは13.0g/10min、Mw/Mn=10.7、Mz/Mw=6.0であった。得られたベレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0145】MFR=13.0g/10min

Mw/Mn=10.7

Mz/Mw=6.0

比重=0.925

破断点伸び=11%

曲げ弾性率=3025MPa

Izod衝撃強度=20J/m

熱変形温度(0.45MPa)=152℃

熱変形温度(1.81MPa)=111℃

流動性(210℃)=93cm

鉛筆硬度=H

ΔE\*=4.8

成形性：○

【0146】実施例5

実施例4でタルク添加量を1重量部とした以外は実施例4と同様に行った。得られたベレットのMFRは12.0g/10min、Mw/Mn=10.7、Mz/Mw

=6.0であった。得られたベレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0147】MFR=12.0g/10min

Mw/Mn=10.7

Mz/Mw=6.0

比重=0.919

破断点伸び=11%

曲げ弾性率=3030MPa

Izod衝撃強度=21J/m

10 熱変形温度(0.45MPa)=148℃

熱変形温度(1.81MPa)=107℃

流動性(210℃)=93cm

鉛筆硬度=F

ΔE\*=4.2

成形性：○

【0148】実施例6

実施例1で得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー100重量部にリン系酸化防止剤0.2重量部、フェノール系酸化防止剤0.4重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.1重量部、ハイドロタルサイト0.1重量部、核剤としてバインクリスタルKM1500（荒川化学（株）製、商標）0.2重量部、タルクLMS-300（平均粒子径=1.3~1.6μm、富士タルク（株）製、商標）2重量部を20リットルヘンシェルミキサで2分間混合し、異方向高速2軸65mmφ押出機（2UCM-φ65EXT、宇部興産（株）製、商標）において200℃で造粒した。得られたベレットのMFRは13.2g/10min、Mw/Mn=10.7、Mz/Mw=6.0であった。得られたベレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0149】MFR=13.2g/10min

Mw/Mn=10.7

Mz/Mw=6.0

比重=0.923

破断点伸び=11%

曲げ弾性率=2954MPa

Izod衝撃強度=21J/m

熱変形温度(0.45MPa)=148℃

40 熱変形温度(1.81MPa)=107℃

流動性(210℃)=93cm

鉛筆硬度=F

ΔE\*=5.0

成形性：○

【0150】実施例7

実施例6でバインクリスタルKM1500の代わりにバインクリスタルKM1610（荒川化学（株）製、商標）を0.5重量部用いた以外は実施例6と同様に行った。得られたベレットのMFRは14.2g/10min、Mw/Mn=10.7、Mz/Mw=6.0であっ

た。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0151】MFR=14.2g/10min

Mw/Mn=10.7

Mz/Mw=6.0

比重=0.924

破断点伸び=13%

曲げ弾性率=2994MPa

Izod衝撃強度=20J/m

熱変形温度(0.45MPa)=150℃

熱変形温度(1.81MPa)=108℃

流動性(210℃)=94cm

鉛筆硬度=F

$\Delta E^*=4.8$

成形性:○

#### 【0152】実施例8

内容積3430 literの重合器に窒素雰囲気下で、ヘプタンを1180 liter、希釈したトリエチルアルミニウムを137g、DCPMSを275g、および触媒として製造例1で得られた触媒成分-1を72.2g装入した。重合器内の窒素を真空ポンプで除去した後、プロピレンを装入し、その後昇温を開始した。温度60℃で、重合器内の圧力を0.38MPa(3.9kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧)に保つようにプロピレンを連続装入し、実質的に水素の存在しない条件下で、0.95時間重合を継続した(第1段目の重合終了)。第1段目の重合終了後、重合器内のスラリーの一部をサンプリングし、ポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ を測定したところ8.0dl/gあった。

【0153】次に温度70℃とし、内圧を0.51MPa(5.2kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧)、気相部の水素濃度を36.7vol%に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に装入し、4.25時間重合を継続した(第2段目の重合終了)。重合終了後、メタノールを144ml装入して重合を停止させ、通常の方法により精製乾燥して631kgのパウダー状のポリプロピレン樹脂組成物を得た。

【0154】ここで得られたポリプロピレン樹脂組成物のMFRは31.4g/10minであった。また物質収支から算出した最終的に得られたポリプロピレン樹脂組成物に占める第1段目の重合で生成したポリプロピレンの割合は15重量%であった。結果は次の通りである。

【0155】アイソタクチックペンタッド分率=98.4%

ポリプロピレン樹脂組成物の極限粘度 $[\eta]=1.97$ dl/g(135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta]=1.59$ dl/g)

高分子量成分の極限粘度 $[\eta]=8.0$ dl/g(135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta]=6.5$ dl/g)

g)

高分子量成分の含有量=15重量%

低分子量成分の極限粘度 $[\eta]=0.91$ dl/g(135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta]=0.73$ dl/g)

低分子量成分の含有量=85重量%

MFR=31.4g/10min

Mw/Mn=9.7

Mz/Mw=5.8

10 【0156】ここで得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー100重量部にリン系酸化防止剤0.2重量部、フェノール系酸化防止剤0.4重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、タルクLM S-300(平均粒子径=1.3~1.6μm、富士タルク(株)製、商標)2重量部を20リットルタンブラーで10分間混合し、異方向高速2軸65mmφ押出機(2UCM-φ65EXT、宇部興産(株)製、商標)において230℃で造粒した。得られたペレットのMFRは25.9g/10min、Mw/Mn=9.7、Mz/Mw=5.8であった。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0157】MFR=25.9g/10min

Mw/Mn=9.7

Mz/Mw=5.8

比重=0.921

破断点伸び=8%

曲げ弾性率=3077MPa

Izod衝撃強度=15J/m

30 熱変形温度(0.45MPa)=149℃

熱変形温度(1.81MPa)=100℃

流動性(210℃)=121cm

鉛筆硬度=H

$\Delta E^*=5.1$

成形性:○

#### 【0158】実施例9

実施例8で得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー100重量部にリン系酸化防止剤0.1重量部、フェノール系酸化防止剤0.2重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、核剤としてNA-11UY(旭電化工業(株)製、商標)0.2重量部を20リットルヘンシェルミキサで2分間混合し、単軸65mmφ押出機(石中鉄工所(株)製)において220℃で造粒した。得られたペレットのMFRは26.0g/10min、Mw/Mn=9.7、Mz/Mw=5.8であった。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0159】MFR=26.0g/10min

Mw/Mn=9.7

50 Mz/Mw=5.8

比重 = 0.911

破断点伸び = 8%

曲げ弾性率 = 2938 MPa

Izod 衝撃強度 = 14 J/m

熱変形温度 (0.45 MPa) = 150°C

熱変形温度 (1.81 MPa) = 108°C

流動性 (210°C) = 122 cm

鉛筆硬度 = F

$\Delta E^* = 3.7$

成形性: ○

#### 【0160】実施例 10

実施例 8 で得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー 60 重量%、汎用ホモポリプロピレンパウダー (MFR = 10.3 g/10 min, 極限粘度  $[\eta] = 1.85 \text{ dl/g}$ ,  $M_w/M_n = 5.0$ , アイソタクチックペンタッド分率 = 95.6%) 40 重量%を混合し、この混合物 100 重量部に対して、リン系酸化防止剤 0.2 重量部、フェノール系酸化防止剤 0.4 重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム 0.05 重量部、タルク LMS-300 (平均粒子径 = 1.3~1.6  $\mu\text{m}$ , 富士タルク (株) 製、商標) 2 重量部を 20 リットルタンブラーで 10 分間混合し、異方向高速 2 軸 65 mm  $\phi$  押出機 (2UCM- $\phi$ 65EXT, 宇部興産 (株) 製、商標) において 230°C で造粒した。得られたペレットの MFR は 16.9 g/10 min,  $M_w/M_n = 10.7$ ,  $M_z/M_w = 6.1$  であった。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例 1 と同様に行った。結果は次の通りである。

【0161】ポリプロピレン樹脂組成物の極限粘度

$[\eta] = 1.92 \text{ dl/g}$  (135°C テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta] = 1.55 \text{ dl/g}$ )

高分子量成分の極限粘度  $[\eta] = 8.0 \text{ dl/g}$  (135°C テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta] = 6.5 \text{ dl/g}$ )

高分子量成分の含有量 = 9 重量%

低分子量成分の極限粘度  $[\eta] = 1.32 \text{ dl/g}$  (135°C テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta] = 1.06 \text{ dl/g}$ )

低分子量成分の含有量 = 91 重量%

MFR = 16.9 g/10 min

$M_w/M_n = 10.7$

$M_z/M_w = 6.1$

比重 = 0.921

破断点伸び = 16%

曲げ弾性率 = 2930 MPa

Izod 衝撃強度 = 19 J/m

熱変形温度 (0.45 MPa) = 149°C

熱変形温度 (1.81 MPa) = 97°C

流動性 (210°C) = 104 cm

鉛筆硬度 = F

$\Delta E^* = 4.8$

成形性: ○

#### 【0162】実施例 11

第 1 段目の重合では 1 器の重合器、第 2 段目の重合器では 2 器の重合器を用いて連続 2 段重合法でポリプロピレン樹脂組成物を製造した。すなわち、内容積 1000 liter の重合器-1 にヘプタンを 157 liter/時間、触媒として製造例 2 で得られた予備重合触媒成分-2 を 9.8 g/時間、トリエチルアルミニウムを 17.0 g/時間、および DCPMS を 33.9 g/時間の割合で連続的に供給し、温度 52°C で、実質的に水素の存在しない条件下で、重合器-1 の内圧を 0.76 MPa

(7.8 kgf/cm<sup>2</sup>, ゲージ圧) に保つようにプロピレンを連続装入了 (第 1 段目の重合)。重合器-1 のスラリーをサンプリングし、ポリプロピレンの極限粘度  $[\eta]$  を測定したところ 8.5 dl/g あった。

【0163】第 2 段目の重合は 2 器重合器を用いて連続法で実施した。すなわち、第 1 段目の重合を行った重合器-1 のスラリーをまず内容積 500 liter の重合器-2 へ連続的に送り、さらに重合した。重合器-2 にはヘプタンを 14 liter/時間の割合で装入し、温度 77°C で重合器-2 の内圧を 0.95 MPa (9.8 kgf/cm<sup>2</sup>, ゲージ圧)、気相部の水素濃度を 4.8 vol% に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に供給した。次に重合器-2 のスラリーを内容積 275 liter の重合器-3 へ連続的に送り、さらに重合した。重合器-3 にはヘプタンを 16.8 liter/時間の割合で装入し、温度 77°C で重合器-3 の内圧を 0.80 MPa (8.2 kgf/cm<sup>2</sup>, ゲージ圧)、気相部の水素濃度を 4.2 vol% に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に供給した。

【0164】重合器-3 を出たスラリーから未反応のモノマーを除去した後、通常の方法で遠心分離し、80°C、9300 Pa (70 mmHg, ゲージ圧) で 10 時間乾燥してポリプロピレン樹脂組成物のパウダーを得た。このパウダーは 71 kg/時間の割合で得られた。

【0165】ここで得られたポリプロピレン樹脂組成物の MFR は 23.4 g/10 min であった。また物質収支から算出した最終的に得られたポリプロピレン樹脂組成物に占める第 1 段目の重合で生成したポリプロピレンの割合は 22 重量% であった。結果は次の通りである。

【0166】アイソタクチックペンタッド分率 = 97.9%

ポリプロピレン樹脂組成物の極限粘度  $[\eta] = 2.49 \text{ dl/g}$  (135°C テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta] = 2.10 \text{ dl/g}$ )

高分子量成分の極限粘度  $[\eta] = 8.5 \text{ dl/g}$  (135°C テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta] = 7.2 \text{ dl/g}$ )

高分子量成分の含有量=22重量%

低分子量成分の極限粘度 $[\eta]=0.80\text{dl/g}$ (135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta]=0.66\text{dl/g}$ )

低分子量成分の含有量=78重量%

MFR=23.4g/10min

Mw/Mn=20.7

Mz/Mw=6.5

【0167】ここで得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー100重量部にリン系酸化防止剤0.1重量部、フェノール系酸化防止剤0.2重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、核剤としてNA-11UY(旭電化工業(株)製、商標)0.2重量部を20リットルヘンシェルミキサで2分間混合し、単軸65mmφ押出機(石中鉄工所(株)製)において220℃で造粒した。得られたペレットのMFRは10.9g/10min、Mw/Mn=20.7、Mz/Mw=6.5であった。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0168】MFR=10.9g/10min

Mw/Mn=20.7

Mz/Mw=6.5

比重=0.911

破断点伸び=8%

曲げ弾性率=2730MPa

Izod衝撃強度=17J/m

熱変形温度(0.45MPa)=149℃

熱変形温度(1.81MPa)=101℃

流動性(210℃)=90cm

成形性:○

【0169】実施例12

実施例11で得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー50重量%、汎用ホモポリプロピレンパウダー(MFR=10.3g/10min、極限粘度 $[\eta]=1.85\text{dl/g}$ 、Mw/Mn=5.0、アイソタクチックペンタッド分率=95.6%)50重量%を混合し、この混合物100重量部に対して、リン系酸化防止剤0.1重量部、フェノール系酸化防止剤0.2重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、核剤としてNA-11UY(旭電化工業(株)製、商標)0.2重量部を20リットルヘンシェルミキサで2分間混合し、単軸65mmφ押出機(石中鉄工所(株)製)において220℃で造粒した。得られたペレットのMFRは8.6g/10min、Mw/Mn=11.7、Mz/Mw=8.3であった。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0170】ポリプロピレン樹脂組成物の極限粘度

$[\eta]=2.17\text{dl/g}$ (135℃テトラリン溶媒での

極限粘度 $[\eta]=1.80\text{dl/g}$ )

高分子量成分の極限粘度 $[\eta]=8.5\text{dl/g}$ (135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta]=7.2\text{dl/g}$ )

高分子量成分の含有量=11重量%

低分子量成分の極限粘度 $[\eta]=1.39\text{dl/g}$ (135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta]=1.13\text{dl/g}$ )

低分子量成分の含有量=89重量%

MFR=8.6g/10min

Mw/Mn=11.7

Mz/Mw=8.3

比重=0.911

破断点伸び=13%

曲げ弾性率=2710MPa

Izod衝撃強度=12J/m

熱変形温度(0.45MPa)=147℃

熱変形温度(1.81MPa)=102℃

流動性(210℃)=86cm

20 鉛筆硬度=F

$\Delta E^*=3.6$

成形性:○

【0171】比較例1

汎用ホモポリプロピレンパウダー(アイソタクチックペンタッド分率=97.2%、MFR=13.7g/10min、極限粘度 $[\eta]=1.78\text{dl/g}$ 、Mw/Mn=4.8、Mz/Mw=2.8)100重量部にリン系酸化防止剤0.1重量部、フェノール系酸化防止剤0.2重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部を20リットルヘンシェルミキサで2分間混合し、単軸65mmφ押出機(石中鉄工所(株)製)において220℃で造粒した。得られたペレットのMFRは14.0g/10min、Mw/Mn=4.8、Mz/Mw=2.8であった。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0172】MFR=14.0g/10min

Mw/Mn=4.8

Mz/Mw=2.8

30 比重=0.905

破断点伸び=414%

曲げ弾性率=1708MPa

Izod衝撃強度=21J/m

熱変形温度(0.45MPa)=122℃

熱変形温度(1.81MPa)=80℃

流動性(210℃)=90cm

鉛筆硬度=B

$\Delta E^*=3.6$

成形性:○

【0173】比較例2



比較例1において核剤としてNA-11UY（旭電化工業（株）製、商標）0.2重量部を添加した以外は比較例1と同様に行った。得られたベレットのMFRは14.1g/10min、Mw/Mn=4.8、Mz/Mw=2.8であった。得られたベレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0174】MFR=14.1g/10min  
Mw/Mn=4.8  
Mz/Mw=2.8  
比重=0.907  
破断点伸び=13%  
曲げ弾性率=1928MPa  
Izod衝撃強度=15J/m  
熱変形温度(0.45MPa)=135℃  
熱変形温度(1.81MPa)=87℃  
流動性(210℃)=90cm  
鉛筆硬度=HB  
ΔE\*=3.3  
成形性：○

#### 【0175】比較例3

汎用ホモポリプロピレンパウダー（アイソタクチックペンタッド分率=97.2%、MFR=13.7g/10min、極限粘度 $[\eta]$ =1.78dl/g、Mw/Mn=4.8、Mz/Mw=2.8）100重量部にリン系酸化防止剤0.1重量部、フェノール系酸化防止剤0.2重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、タルクLMS-300（平均粒子径=1.3~1.6μm、富士タルク（株）製、商標）11重量部を20リットルタンブラーで10分間混合し、異方向高速2軸65mmφ押出機（2UCM-φ65EXT、宇部興産（株）製、商標）において200℃で造粒した。得られたベレットのMFRは13.1g/10min、Mw/Mn=4.7、Mz/Mw=2.8であった。得られたベレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0176】MFR=13.1g/10min  
Mw/Mn=4.7  
Mz/Mw=2.8  
比重=0.971  
破断点伸び=25%  
曲げ弾性率=2586MPa  
Izod衝撃強度=31J/m  
熱変形温度(0.45MPa)=142℃  
熱変形温度(1.81MPa)=90℃  
流動性(210℃)=80cm  
鉛筆硬度=HB  
ΔE\*=13.6  
成形性：○  
【0177】比較例4

比較例3においてタルク添加量を18重量部とした以外は比較例3と同様に行った。得られたベレットのMFRは12.7g/10min、Mw/Mn=4.7、Mz/Mw=2.8であった。得られたベレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0178】MFR=12.7g/10min  
Mw/Mn=4.7  
Mz/Mw=2.8  
10 比重=1.01  
破断点伸び=15%  
曲げ弾性率=2971MPa  
Izod衝撃強度=28J/m  
熱変形温度(0.45MPa)=144℃  
熱変形温度(1.81MPa)=95℃  
流動性(210℃)=75cm  
鉛筆硬度=B  
ΔE\*=25.6  
成形性：○

#### 20 【0179】比較例5

内容積3480 literの重合器に窒素雰囲気下で、ヘプタンを1180 liter、希釈したトリエチルアルミニウムを137g、DCPMSを273g、および触媒として製造例1で得られた触媒成分-1を72g装入した。重合器内の窒素を真空ポンプで除去した後、プロピレンを装入し、その後昇温を開始した。温度60℃で、重合器内の圧力を0.27MPa（2.8kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）に保つようにプロピレンを連続装入し、実質的に水素の存在しない条件下で、2.2時間重合を継続した（第1段目の重合終了）。第1段目の重合終了後、重合器内のスラリーの一部をサンプリングし、ポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ を測定したところ8.8dl/gあった。

【0180】次に温度70℃とし、内圧を0.69MPa（7.0kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧）、気相部の水素濃度を55vol%に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に装入し、7.0時間重合を継続した（第2段目の重合終了）。重合終了後、メタノールを173ml装入して重合を停止させ、通常の方法により精製乾燥して688kgのパウダー状のポリプロピレン樹脂組成物を得た。

【0181】ここで得られたポリプロピレン樹脂組成物のMFRは19.3g/10minであった。また物質収支から算出した最終的に得られたポリプロピレン樹脂組成物に占める第1段目の重合で生成したポリプロピレンの割合は21.9重量%であった。結果は次の通りである。

【0182】アイソタクチックペンタッド分率=98.4%

50 ポリプロピレン樹脂組成物の極限粘度 $[\eta]$ =2.29

dl/g (135℃テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta]$ )  
= 1.83 dl/g)

高分子量成分の極限粘度  $[\eta]$  = 8.8 dl/g (135℃テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta]$  = 6.7 dl/g)

高分子量成分の含有量 = 21.9 重量%

低分子量成分の極限粘度  $[\eta]$  = 0.45 dl/g (135℃テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta]$  = 0.46 dl/g)

低分子量成分の含有量 = 78.1 重量%

MFR = 19.3 g/10 min

Mw/Mn = 24.5

Mz/Mw = 7.3

【0183】ここで得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー100重量部にリン系酸化防止剤0.1重量部、フェノール系酸化防止剤0.2重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、核剤としてNA-11UY (旭電化工業(株)製、商標)0.2重量部を20リットルヘンシェルミキサで2分間混合し、単軸65mmφ押出機(石中鉄工所(株)製)において220℃で造粒した。得られたペレットのMFRは20.3 g/10 min、Mw/Mn = 24.5、Mz/Mw = 7.3であった。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0184】MFR = 20.3 g/10 min

Mw/Mn = 24.5

Mz/Mw = 7.3

比重 = 0.911

破断点伸び = 5%

曲げ弾性率 = 2912 MPa

Izod 衝撃強度 = 8 J/m

熱変形温度(0.45 MPa) = 149℃

熱変形温度(1.81 MPa) = 102℃

流動性(210℃) 130 cm

鉛筆硬度 = H

$\Delta E^* = 3.6$

成形性: ×

【0185】比較例6

内容積3275 literの重合器に窒素雰囲気下で、ヘプタンを100 liter、希釈したトリエチルアルミニウムを9.52 g、DCPMSを18.9 g、および触媒として製造例1で得られた触媒成分-1を5 g 装入した。重合器内の窒素を真空ポンプで除去した後、プロピレンを装入し、その後昇温を開始した。温度60℃で、重合器内の圧力を0.29 MPa (3.0 kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧) に保つようにプロピレンを連続装入し、実質的に水素の存在しない条件下で、0.8時間重合を継続した(第1段目の重合終了)。第1段目の重合終了後、重合器内のスラリーの一部をサンプリングし、ポリプロ

ピレンの極限粘度  $[\eta]$  を測定したところ8.7 dl/g あった。

【0186】次に温度70℃とし、内圧を0.30 MPa (3.1 kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧)、気相部の水素濃度を93 vol% に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に装入し、4.2時間重合を継続した(第2段目の重合終了)。重合終了後、メタノールを10.0 ml 装入して重合を停止させ、通常の方法により精製乾燥して48.5 kg のパウダー状のポリプロピレン樹脂組成物を得た。

【0187】ここで得られたポリプロピレン樹脂組成物のMFRは5.8 g/10 minであった。また物質収支から算出した最終的に得られたポリプロピレン樹脂組成物に占める第1段目の重合で生成したポリプロピレンの割合は9.1 重量%であった。結果は次の通りである。

【0188】アイソタクチックペンタッド分率 = 97.6%

ポリプロピレン樹脂組成物の極限粘度  $[\eta]$  = 2.34 dl/g (135℃テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta]$  = 1.75 dl/g)

高分子量成分の極限粘度  $[\eta]$  = 8.7 dl/g (135℃テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta]$  = 6.9 dl/g)

高分子量成分の含有量 = 9.1 重量%

低分子量成分の極限粘度  $[\eta]$  = 1.71 dl/g (135℃テトラリン溶媒での極限粘度  $[\eta]$  = 1.24 dl/g)

低分子量成分の含有量 = 90.9 重量%

MFR = 5.8 g/10 min

Mw/Mn = 7.2

Mz/Mw = 4.9

【0189】ここで得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー100重量部にリン系酸化防止剤0.1重量部、フェノール系酸化防止剤0.2重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、核剤としてNA-11UY (旭電化工業(株)製、商標)0.2重量部を20リットルヘンシェルミキサで2分間混合し、単軸65mmφ押出機(石中鉄工所(株)製)において220℃で造粒した。得られたペレットのMFRは5.8 g/10 min、Mw/Mn = 7.2、Mz/Mw = 4.9であった。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0190】MFR = 5.8 g/10 min

Mw/Mn = 7.2

Mz/Mw = 4.9

比重 = 0.911

破断点伸び = 12%

曲げ弾性率 = 2414 MPa

Izod 衝撃強度 = 20 J/m

熱変形温度 (0.45MPa) = 147℃

熱変形温度 (1.81MPa) = 92℃

流動性 (210℃) = 77cm

成形性: ○

#### 【0191】比較例7

比較例6で得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー100重量部にリン系酸化防止剤0.1重量部、フェノール系酸化防止剤0.2重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、タルクLMS-300 (平均粒子径=1.3~1.6μm、富士タルク(株)製、商標)2重量部を20リットルタンブラーで10分間混合し、異方向高速2軸65mmφ押出機(2UCM-φ65EXT、宇部興産(株)製、商標)において200℃で造粒した。得られたペレットのMFRは6.2g/10min、Mw/Mn=7.2、Mz/Mw=4.9であった。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0192】MFR=6.2g/10min

Mw/Mn=7.2

Mz/Mw=4.9

比重=0.921

破断点伸び=22%

曲げ弾性率=2490MPa

Izod衝撃強度=22J/m

熱変形温度 (0.45MPa) = 145℃

熱変形温度 (1.81MPa) = 88℃

流動性 (210℃) = 76cm

鉛筆硬度=F

ΔE\*=5.8

成形性: ○

#### 【0193】実施例13

比較例5で得られたポリプロピレン樹脂組成物のパウダー50重量%、汎用ホモポリプロピレンパウダー(MFR=10.3g/10min、極限粘度[η]=1.85dl/g、Mw/Mn=5.0、アイソタクチックベ

\*ンタッド分率=95.6%)50重量%を混合し、この混合物100重量部に対して、リン系酸化防止剤0.1重量部、フェノール系酸化防止剤0.2重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、核剤としてNA-11UY(旭電化工業(株)製、商標)0.2重量部を20リットルヘンシェルミキサで2分間混合し、単軸65mmφ押出機(石中鉄工所(株)製)において220℃で造粒した。得られたペレットの射出成形品の評価を実施例1と同様に行った。結果は次の通りである。

【0194】アイソタクチックベンタッド分率=97.5%

ポリプロピレン樹脂組成物の極限粘度[η]=2.07dl/g (135℃テトラリン溶媒での極限粘度[η]=1.67dl/g)

高分子量成分の極限粘度[η]=8.8dl/g (135℃テトラリン溶媒での極限粘度[η]=6.7dl/g)

高分子量成分の含有量=11重量%

20 低分子量成分の極限粘度[η]=1.24dl/g (135℃テトラリン溶媒での極限粘度[η]=1.04dl/g)

低分子量成分の含有量=89重量%

MFR=10.0g/10min

Mw/Mn=12.0

Mz/Mw=5.7

比重=0.910

破断点伸び=11%

曲げ弾性率=2718MPa

30 Izod衝撃強度=15J/m

熱変形温度 (0.45MPa) = 147℃

熱変形温度 (1.81MPa) = 98℃

流動性 (210℃) = 95cm

鉛筆硬度=F

ΔE\*=3.7

成形性: ○

#### 【手続補正書】

【提出日】平成12年2月3日(2000.2.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】流動性は厚さ3mm、幅10mm、長さ2000mmのスパイラル状の流路を持つ樹脂流動長測定用金型を用いて、樹脂温度210℃、金型温度40℃において射出成形を行い、流動長(スパイラルフロー長)を測定した値である。この値が大きいくほど流動性が良好

であることを示す。比重は水中置換法によりASTM D1505に準拠した条件で測定される値である。鉛筆硬度はJIS K-5400に準拠して荷重1kgfの条件下で流動方向に鉛筆で傷を付け目視判定した値である。アイソット衝撃試験値はASTM D256に準拠した条件で測定される値で、後加工ノッチにて測定される値である。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0015】本発明のポリプロピレン樹脂組成物に含まれる高分子量ポリプロピレン(A)の含有量は5~25重量%、好ましくは7~20重量%、さらに好ましくは8~17重量%である。高分子量ポリプロピレン(A)の含有量が5重量%より少ないと曲げ弾性率および/または耐熱性が低下し、25重量%を越えると曲げ弾性率および耐熱性は高いが、流動性が著しく低下する。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0016】本発明のポリプロピレン樹脂組成物に含まれている低分子量ポリプロピレン(B)の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は0.6~1.6dl/g、好ましくは0.7~1.5dl/g、さらに好ましくは0.8~1.4dl/gの低分子量ポリプロピレンである。低分子量ポリプロピレン(B)の極限粘度 $[\eta]$ が0.6dl/gより小さいと流動性は高いが、破断点伸びが著しく小さくなり、成形時に割れが発生する。また1.6dl/gを越えると曲げ弾性率および/または耐熱性が低下し、さらに流動性も低下する。低分子量ポリプロピレン(B)は1種単独のポリプロピレンであってもよいし、2種以上の混合物であってもよい。2種以上の混合物の場合、混合物としての極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲に入っていればよい。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0025】また本発明のポリプロピレン樹脂組成物のASTM D1238に準拠し、230℃、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート(MFR)は特に限定されないが、5~100g/10min、好ましくは5~50g/10minであるのが望ましい。本発明のポリプロピレン樹脂組成物は流動性に優れており、MFRが同程度の公知のポリプロピレンまたはタルクを大量に配合したポリプロピレン樹脂組成物と比較した場合、本発明のポリプロピレン樹脂組成物の流動性は良好である。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0128

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0128】メルトフローレート(MFR)はASTM D1238に準拠し、230℃、荷重2.16kgの条件で測定した。Izod衝撃強度はASTM D25

6に準拠した条件で、後加工ノッチにて測定した。極限粘度は135℃デカリン中で測定した。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0138

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0138】得られたベレットを用いて日本製鋼所

(株)製J100SAII型射出成形機を使用して、射出温度210℃、金型温度60℃、冷却時間30秒にて射出成形を行い、物性測定用のサンプルを得た。得られた射出成形品について、前記方法により破断点伸び、曲げ弾性率、Izod衝撃強度、熱変形温度(0.45MPa)、熱変形温度(1.81MPa)を測定した。また流動性評価のため前記方法により流動長を測定した。さらに成形性での割れのテストを行うため、射出温度190℃、金型温度30℃、冷却時間300秒の厳しい条件において厚さ3mmの平板を成形し、冷却終了後、平板に割れやひびが入っている場合を×、入っていない場合を○とした。さらに傷つき性評価のため、ベレットに顔料(黒)のマスターバッチ(カーボン濃度30重量%)を1重量%添加し、宇部興産(株)製UBEMAX D150-10(商標)射出成形機を使用して、射出温度210℃、金型温度60℃、冷却時間20秒にてMD方向14cm、TD方向14cm、厚み3mmの平板を成形し、前記方法により引っ掻き試験後の色差値 $\Delta E^*$ を求めた。結果は次の通りである。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0170

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0170】ポリプロピレン樹脂組成物の極限粘度

$[\eta] = 2.17 \text{ dl/g}$  (135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta] = 1.80 \text{ dl/g}$ )

高分子量成分の極限粘度 $[\eta] = 8.5 \text{ dl/g}$  (135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta] = 7.2 \text{ dl/g}$ )

高分子量成分の含有量 = 11重量%

低分子量成分の極限粘度 $[\eta] = 1.39 \text{ dl/g}$  (135℃テトラリン溶媒での極限粘度 $[\eta] = 1.13 \text{ dl/g}$ )

低分子量成分の含有量 = 89重量%

MFR = 8.6 g/10min

Mw/Mn = 11.7

Mz/Mw = 8.3

比重 = 0.911

破断点伸び = 13%

曲げ弾性率 = 2710MPa

Izod衝撃強度 = 12 J/m

熱変形温度 (0.45 MPa) = 147°C  
熱変形温度 (1.81 MPa) = 102°C  
流動性 (210°C) = 86 cm

\* 鉛筆硬度 = F  
ΔE\* = 3.6  
\* 成形性 : ○

---

フロントページの続き

(72)発明者 播摩 殖  
大阪府高石市高砂一丁目6番地 株式会社  
グランドポリマー内

F ターム(参考) 4J002 AF023 BB121 BB122 BB141  
BB142 BP021 BP022 DA016  
DE076 DE136 DE186 DE236  
DG036 DG046 DG056 DJ006  
DJ016 DJ036 DJ046 DJ056  
DL006 EG077 EL107 EW047  
FA046 FA086 FD016 FD203  
FD207  
4J028 AA01A AB01A AC04A AC05A  
AC06A AC07A BC05A BC06A  
BC15B BC18B BC19B BC24B  
BC29B BC34B CA15A CA16A  
CA42A CB22A CB25A CB27A  
CB27C CB28C CB30C CB35A  
CB36A CB43A CB44A CB45A  
CB46A CB52A CB53A CB56A  
CB57A CB58A CB62A CB66A  
CB68A CB72A CB74A CB79A  
CB91C EA02 EA03 EA04  
EB04 ED02 EE02 FA01 FA02  
FA03 FA04 FA06 FA07 GA04  
GA06 GA07 GA08 GA15 GA19